

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Ж. С. Шашок, Е. П. Усс**

# **ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением по химико-технологическому  
образованию в качестве учебно-методического пособия для студентов  
учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 02  
«Химическая технология органических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров»*

Минск 2019

УДК 678.074(075.8)

ББК 35.72я73

Ш32

**Р е ц е н з е н т ы :**

кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров  
Воронежского государственного университета инженерных технологий (заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор *О. В. Карманова*);  
начальник инженерно-технического центра ОАО «Белшина»  
кандидат технических наук *С. Н. Каюшников*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Шашок, Ж. С.**

Ш32 Технология эластомерных материалов. Ингредиенты резиновых смесей : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, Е. П. Усс. – Минск : БГТУ, 2019. – 111 с.

ISBN 978-985-530-760-1.

Учебно-методическое пособие включает сведения о строении и свойствах ингредиентов различного назначения, применяемых в рецептурах эластомерных композиций для производства шин и резинотехнических изделий. Книга является основой для изучения дисциплин «Технология эластомерных композиций» и «Технология эластомеров». Может быть рекомендовано для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области переработки эластомеров.

**УДК 678.074(075.8)**

**ББК 35.72я73**

**ISBN 978-985-530-760-1**

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2019

© Шашок Ж. С., Усс Е. П., 2019

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для углубления и закрепления студентами знаний, полученных при изучении теоретических курсов «Технология эластомерных композиций», «Химия и физика полимеров», «Теоретические основы переработки полимеров».

В настоящее время в резиновой промышленности существуют тысячи уникальных рецептур. Их разнообразие определяется выбором ингредиентов для достижения определенных свойств. Могут быть выбраны различные каучуки и их смеси, разнообразные вулканизирующие системы и комбинации наполнителей и мягчителей [1].

Резиновая смесь – многокомпонентная система, содержащая полимерную основу, в которой диспергированы различные химические вещества – ингредиенты. Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств. Воздействовать на те или иные свойства резиновых смесей и вулканизаторов можно различными рецептурными приемами за счет введения определенного вулканизирующего агента, изменения типа и содержания наполнителей и пластификаторов, использования различных противостарителей и др. Данные компоненты резиновой смеси относятся к различным классам химических веществ, и содержание их в эластомерной композиции может составлять от нескольких десятых до нескольких десятков процентов по отношению к содержанию каучука. Правильный выбор типа, а также дозировки каждого ингредиента позволяет создавать резину с определенными эксплуатационными характеристиками и необходимой технологичностью. Знания о строении ингредиентов и механизмах их действия в процессе получения резиновой смеси и влиянии на технические свойства вулканизаторов позволяют разрабатывать рецептуры композиций, наиболее удовлетворяющие требованиям потребителей к готовым резинотехническим изделиям.

Данное пособие содержит характеристики самых применяемых в отечественной резиновой промышленности ингредиентов различного назначения, а также перечень перспективных компонентов, позволяющих модифицировать свойства резин с целью повышения работоспособности изделий на их основе.

# 1. ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Независимо от назначения, конструкции, технологических особенностей изготовления все резиновые изделия подвергаются вулканизации, сущность которой заключается в тепловом воздействии на материал в течение определенного временного интервала при заданном внешнем давлении. Пространственная структура, образующаяся при вулканизации, зависит от большого числа факторов, однако определяющими являются состав резиновой смеси и условия проведения процесса вулканизации (температура, величина внешнего давления и продолжительность).

Выбор вулканизирующей группы является одним из ответственных этапов разработки рецептур резин, поскольку она не только определяет технические свойства готового изделия, но и важнейшие технологические характеристики резиновой смеси. В табл. 1 приведены основные виды вулканизирующих агентов, применяемых в резиновой промышленности для образования пространственной структуры в резинах на основе наиболее широко используемых типов каучуков [2, 3].

Таблица 1

**Основные вулканизирующие агенты,  
применяемые в резиновой промышленности**

Наименование	Тип образуемой поперечной связи	Каучуки, вулканизуемые данным агентом	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Элементарная сера	$-C-S_x-C-$ $x = 1-8$	Ненасыщенные каучуки	0,5–3,0
Тиурамы	$-C-S_x-C-$ $x = 1-2$	Ненасыщенные каучуки	2,0–6,0
Дитиодиморфоллин	$-C-S_x-C-$ $x = 1-4$	Ненасыщенные каучуки	1,0–3,0
Фенолформальдегидные смолы	$-C-C-$ и $-C-O-C-$	Бутилкаучук, галогенбутилкаучуки, каучуки общего и специального назначения	5,0–12,0
Органические пероксиды	$-C-C-$	Насыщенные каучуки	1,0–10,0
Оксид цинка и магния	$-C-O-C-$	Хлоропреновый, карбоксилатный каучуки, тиоколы, хлорсульфированный полиэтилен	2,0–10,0

Технические свойства вулканизатов находятся в сложной зависимости от строения и густоты пространственной структуры, образующейся в резиновой смеси в процессе вулканизации. Как правило, наилучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, содержащие поперечные связи различной термостабильности (например, сочетание углерод-углеродных и моносulfидных с полиsulfидными или ионными) и статистически (равномерно) распределенные по объему материала. Процесс вулканизации (особенно серной) состоит не только из элементарных реакций образования поперечных связей, но и реакций перегруппировки, распада поперечных связей, образования связей полимер – наполнитель, а также модификации, изомеризации, деструкции молекул эластомеров и др. [5].

## 1.1. Сера. Различные виды серы

Для вулканизации резин могут использоваться разнообразные вещества, однако, когда требуемого комплекса свойств можно достигнуть при использовании элементарной серы, ей всегда должно отдаваться предпочтение. Применение этого типа вулканизующего агента позволяет в широких пределах воздействовать на физико-механические, эксплуатационные и технологические свойства резиновых смесей и резин [2]. Сера является основным вулканизующим агентом для каучуков с высокой непердельностью [4].

В производстве шин и резинотехнических изделий (РТИ) используются две модификации серы: ромбическая, или растворимая, состоящая из колец  $S_8$ , и полимерная, или нерастворимая, –  $S_n$  [3, 4].

### 1.1.1. Сера ромбическая

Сера техническая молотая представляет собой порошок желтого, серо-желтого или зеленоватого цвета, плотностью 2000–2070 кг/м<sup>3</sup>; температура плавления  $T_{пл} = 112–119^{\circ}\text{C}$ . Получается из самородных руд или природного газа. Растворяется в сероуглероде, при нагревании – в диэтиловом эфире и бензине, слабо – в этаноле, бензоле; не растворяется в воде. Растворимость в каучуках зависит от температуры и типа каучука: при 20<sup>o</sup>C растворимость серы составляет около 1,0% в натуральном каучуке, 0,8% –

в бутадиен-стирольном (БСК), 0,35% – в бутадиен-нитрильном (БНК), также плохо растворяется в полибутадиене (СКД).

Природная сера лучше распределяется в каучуках благодаря присутствию природных битумов. Газовая сера распределяется значительно хуже, особенно в полярных каучуках. Для улучшения распределения газовой серы основные производители добавляют в продукт антистатические и диспергирующие добавки.

Сера отличается малой теплопроводностью, плохой проводимостью электрического тока. Она обладает диамагнитными свойствами, при трении электризуется отрицательно. Сера относится к химически активным элементам. Непосредственно соединяется почти со всеми элементами (кроме азота, йода, платины и инертных газов) [4].

В соответствии с ASTM D4528 различают четыре марки ромбической серы, рекомендуемые для применения в резиновой промышленности, – общего назначения, тонкодисперсную, «смоченную» маслом и кондиционированную. Типичные свойства различных марок ромбической серы приведены в табл. 2 [3].

Таблица 2

Типичные свойства ромбической серы, %

Типичные свойства	Сорта серы			
	общего назначения	тонкодисперсная	обработанная маслом	кондиционированная
Содержание серы	99,8	99,8	98,0–99,5	95,6–99,0
Содержание масла*	–	–	0,5–2,0	0–2,0
Содержание добавок*	–	–	–	До 2,5
Кислотность	0,01	0,01	0,01	0,01
Зола	0,02	0,02	0,02	Зависит от добавок
Потери при нагреве	0,04	0,04	0,1	0,1
Дисперсность: отсев на сите 180 $\mu\text{m}$	<0,3	<0,2	<0,3	<0,3
75 $\mu\text{m}$	5–15	0,5–1,0	Var*	Var*
45 $\mu\text{m}$	Не определено	2	Var*	Var*

\* Масло и (или) кондиционирующие добавки могут влиять на значение показателя.

Обработка серы маслом позволяет снизить риск возгорания серы и улучшает ее внедрение и распределение в резиновых смесях в процессе их изготовления.

Сера хранится в сухих закрытых помещениях при температуре не выше 20°C. Не допускается ее хранение вблизи водопроводных и канализационных труб и отопительных приборов. Транспортируется всеми видами крытых транспортных средств. Сера относится к 4-му классу опасности, не обладает кумулятивными свойствами. Горюча, серная пыль взрывоопасна. При движении серы по трубопроводам автоматической развески накапливаются заряды статического электричества, что может вызывать самовоспламенение, поэтому бункеры для хранения и трубопроводы должны быть заземлены.

При горении образуется диоксид серы (сернистый газ). Выделяющийся из жидкой серы сероводород ядовит и взрывоопасен. При работе с серой необходимо соблюдать правила промышленной санитарии и гигиены [4].

### **1.1.2. Полимерная сера**

Полимерная, или нерастворимая, сера содержит до 90% нерастворимой модификации и не растворяется во всех растворителях и каучуках. Не имеет постоянной точки плавления, пластична при обычных температурах, диапазон размягчения зависит от средней степени полимеризации, степени кристаллизации и чистоты продукта. При температурах переработки резиновых смесей (до 120–130°C) сера сохраняет стабильность, при температурах вулканизации превращается в обычную ромбическую растворимую модификацию [4].

Полимерная сера в силу своей термической и химической нестабильности требует особых правил хранения и транспортировки. Она должна храниться в сухих прохладных помещениях, так как ее реверсия при нормальной температуре составляет 1,0% в год, но при повышении температуры до 50°C увеличивается до 1% в день. При изучении взаимодействия полимерной серы с ускорителями, антиоксидантами и другими активными ингредиентами установлено, что она наиболее устойчива в присутствии кислых компонентов резиновой смеси. При возрастании основности компонентов смеси стабильность макромолекул серы повышается. Поэтому полимерную серу следует хранить отдельно от щелочных ингредиентов. Значительно снижают устойчивость полимерной серы соли металлов, особенно железа, а также примеси растворимых аллотропных форм, в частности обычной ромбической серы [6].

При хранении и в процессах переработки полимерная сера взаимодействует с компонентами резиновой смеси, особенно быстро с соединениями основного характера (ускорители вулканизации – дифенилгуанидин (ДФГ), сульфенамиды, стабилизаторы и др.). Полимерная сера не мигрирует на поверхность сырых резиновых смесей, сохраняет конфекционную клейкость смесей, не вызывает подвулканизации и перевулканизации стыкующихся поверхностей.

Наиболее широко полимерная сера применяется в шинном производстве. Ее используют также в резино- и асбестотехническом, обувном производствах. Последовательность введения полимерной серы в резиновые смеси такая же, как и при введении растворимой серы. Скорость вулканизации с полимерной серой несколько выше, чем с обычной растворимой серой. Ее дозировки составляют до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Для улучшения диспергирования в резиновых смесях полимерная сера выпускается с добавлением масел-мягчителей. Она не токсична, относится к 4-му классу опасности [4].

При хранении полимерная сера со временем распадается с образованием ромбической серы, поэтому важно контролировать содержание полимерной серы в продукте. Дисперсность серы оказывает влияние на качество ее распределения в резиновых смесях и однородность вулканизационной сетки.

В соответствии с ASTM D4528 различают 4 марки полимерной серы, отличающиеся содержанием нерастворимой серы и наличием технологического масла. Типичные требования к указанным маркам нерастворимой серы для применения в резиновой промышленности приведены в табл. 3 [3].

На рынок шинных материалов большая часть полимерной серы поставляется международной корпорацией Flexsys (Бельгия), имеющей предприятия в США, Бразилии, Японии, Европе. Некоторое количество нерастворимой серы производится Германией, Индией, Польшей, Словакией, Японией. Корпорацией Flexsys поставляется полимерная сера торговой марки «Кристекс» с различной степенью маслonaполнения и другими добавками для обеспечения лучшей технологичности продукта. Способность полимерной серы «Кристекс» диспергироваться в резиновых смесях возрастает по мере увеличения содержания масла. По этому показателю различные модификации располагаются следующим образом: «Кристекс М» (без наполнителя); «Кристекс OT20» (80% серы + 20% масла); «Кристекс OT33» (67% серы + 33% масла).

Таблица 3

## Типичные свойства полимерной серы, %

Типичные свойства	34% нерастворимой серы	60% нерастворимой серы	90% нерастворимой серы	
			без масла	маслосодержащая
Общее содержание серы	99,8	99,8	99,8	78,8
Содержание нерастворимой серы	34,0	63,0	93,0	74,5
Содержание масла	–	–	–	19,0–21,0
Кислотность	0,01	0,01	0,01	0,01
Зола	0,01	0,01	0,01	0,01
Потери при нагреве	0,1	0,2	0,2	0,3
Дисперсность:				
отсев на сите 180 $\mu\text{m}$	0,2	0,2	0,2	0,2
150 $\mu\text{m}$	1,0	1,0	1,0	1,0

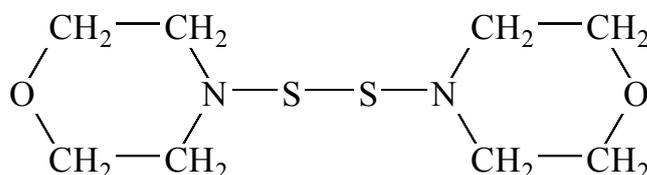
В настоящее время разработан новый тип продукта – «Кристекс HDOT20», характеризующийся повышенной диспергируемостью и высокой текучестью, что обеспечивается путем введения специальных добавок в его состав. Это особенно важно для предприятий с автоматической развеской [6].

## 1.2. Серосодержащие соединения

### 1.2.1. N, N'-дитиодиморфолин (ДТДМ, DTDM)

ДТДМ представляет собой порошок или гранулы от белого до светло-серого цвета плотностью  $1360 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в толуоле, хлороформе, тетрахлориде углерода, умеренно растворяется в эфире и этаноле, практически не растворяется в воде. Стабилен при температурах обработки, при вулканизации разлагается, является донором серы – вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации для натурального каучука, каучуков диенового типа, бутилкаучука и этиленпропилендиеновых



гигроскопичен. При нагревании с водой разлагается с образованием диметиламина и сероуглерода. Обладает сильными инсекто-фунгицидными свойствами. Является вулканизирующим агентом и ультраускорителем вулканизации для натурального и синтетических каучуков (изопренового, бутадиенового, бутадиен-нитрильного, бутадиен-стирольного, бутилкаучука, этиленпропилендиенового), хорошо распределяется в каучуках. Не изменяет цвет светлых резин.

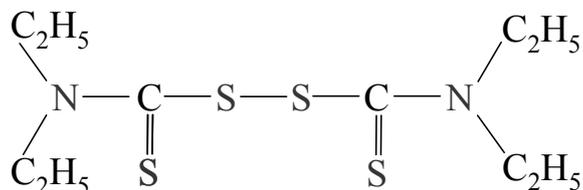
В качестве вулканизирующего агента ТМТД применяется для получения теплостойких резин. Температура вулканизации 140–160°C. Рекомендуемые дозировки составляют до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [4].

Торговые марки: Perkacit TMTD (Flexsys, Бельгия), Methyl Tuads (Vanderbilt, США), Vulkacit Thiuram (Lanxess, Германия), Accel TMT (Kawaguchi, Япония), Rubator DTMT (General Química, Испания) и др. [4].

### 1.2.3. Тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД, TETD)

ТЭТД представляет собой порошок или чешуйки белого, сероватого или желтоватого цвета без запаха плотностью 1300 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 68–73^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе, ацетоне, ограниченно в этаноле, петролейном эфире, не растворяется в воде и водных растворах кислот и щелочей. Растворимость в каучуке около 2%. Хорошо распределяется в каучуке. При 165°C разлагается.

Является вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации для смесей на основе натурального каучука, бутадиен-стирольного, этиленпропилендиенового каучуков бессерных или с низким содержанием серы. Температура бессерной вулканизации 140–160°C, для смесей, содержащих серу, 120–145°C. Не окрашивает и не меняет цвет светлых резин.



### 1.3. Оксиды металлов

#### 1.3.1. Оксид цинка (цинковые белила)

Оксид цинка представляет собой бесцветный кристаллический порошок, нерастворимый в воде, желтеющий при нагревании и сублимирующийся при 1800°C. Сорты оксида цинка, применяемого в резиновой промышленности, имеют средний размер частиц от 0,1 до 0,3 мкм. Получается сжиганием металлического цинка в специальных муфельных печах.

Оксид цинка в резиновых смесях является активатором ускорителей, усиливающим наполнителем для натурального каучука, вулканизирующим агентом для полихлоропрена и тиоколов, белым красителем и теплопроводящим наполнителем для резин из всех видов каучуков, снижающим теплообразование при многократных деформациях. Он активный наполнитель, который улучшает качества каучука (сопротивление разрыву и растяжению, твердость).

Дозировка оксида цинка в резиновых смесях: 1,0–3,0 мас. ч. для активации ультраускорителей, до 5,0 мас. ч. для ускорителей среднего и медленного действия, а также в качестве вулканизирующего агента и 10,0–30,0 мас. ч. при применении его как теплопроводящего наполнителя для резин [5].

#### 1.3.2. Оксид магния (магнезия жженая)

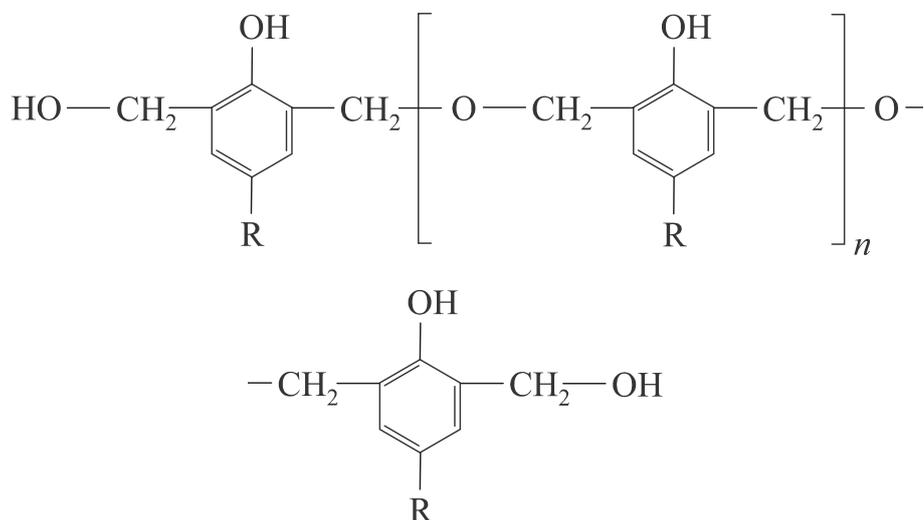
Оксид магния представляет собой порошок белого цвета без запаха, нерастворимый в воде. Применяется в основном при вулканизации хлоропреновых каучуков в качестве вулканизирующего агента, акцептора хлороводорода, замедлителя подвулканизации. Рекомендуемые дозировки составляют 3–5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В хлоропреновых резинах предпочтительно использование активных марок магнезии. Оксид магния является необходимым ингредиентом резиновых смесей на основе фторкаучуков [4].

### 1.4. Вулканизирующие фенольные смолы

Алкилфенолформальдегидные смолы (АФФС) получают путем конденсации различных алкилфенолов с формальдегидами. АФФС применяются как вулканизирующие агенты для каучуков с

малой непредельностью (бутилкаучука (БК), этиленпропиленового каучука (СКЭПТ)), хотя в принципе они могут использоваться для вулканизации непредельных каучуков.

Для вулканизации применяются АФФС следующей структуры:



где R – третбутил (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) или третоктил (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>);  $n = 0-6$ .

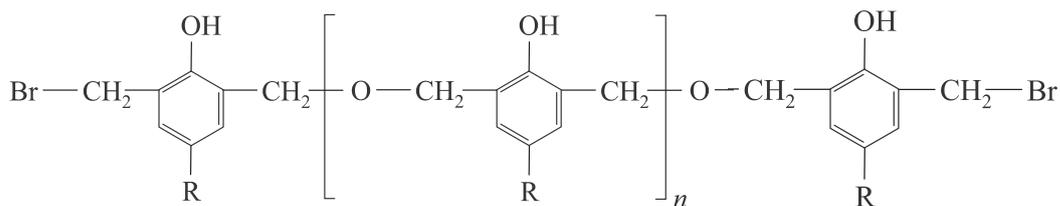
Важнейшим критерием, определяющим вулканизационную активность смол, является наличие в них метилольных и метилэфирных групп, содержание которых должно быть не менее 3%.

Наиболее предпочтительны АФФС, содержащие третоктильный радикал, так как они лучше совмещаются с каучуком.

Свою активность АФФС проявляют в присутствии активаторов, которые представляют собой галогенсодержащие соединения. Высокую активность имеют галогениды металлов (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), однако практически они не применяются, так как вызывают коррозию оборудования. В промышленности используются галогенсодержащие полимеры, в частности хлоропреновый каучук, хлорсульфированный полиэтилен. Возможно непосредственное галогенирование смол, которое приводит к повышению их вулканизационной активности [5].

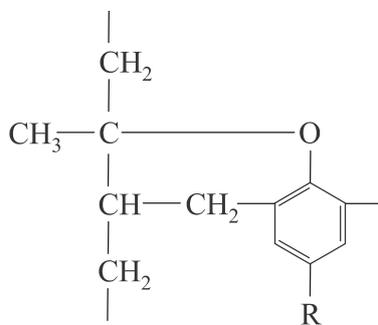
Алкилфенольные смолы хорошо растворяются в ароматических углеводородах, кетонах, эфирах, частично в алифатических углеводородах, плохо в спиртах.

Выпускаются также бромметилированные алкилфенольные смолы, которые не требуют применения активатора [4]:

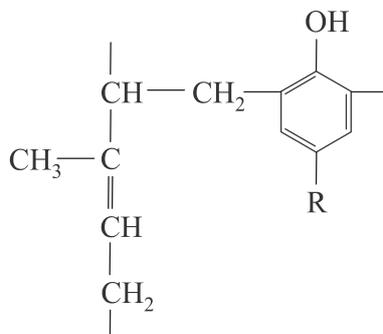


Механизм поперечного сшивания смолами сложный. При температуре вулканизации смолы могут распадаться на свободные радикалы, которые взаимодействуют с водородом  $\alpha$ -метиленовой группы или двойной связью.

Большее значение имеет непосредственное присоединение смол к каучуку по двойной связи с образованием хромановых структур и выделением воды:



Присоединение смол по месту отрыва водорода  $\alpha$ -метиленовой группы каучука также протекает с выделением воды:



В результате образуются  $-\text{C}-\text{C}-$  поперечные связи и  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ .

Смолы представляют собой твердую хрупкую прозрачную массу, которую перед применением необходимо измельчить. Содержание смол в резиновых смесях составляет 5–15 мас. ч. [4, 5] в зависимости от типа каучука и назначения резины. Температура вулканизации – до 200–220°C. Вследствие образования в процессе вулканизации термостойких поперечных связей  $-\text{C}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  резины, полученные с использованием смол в качестве вулкани-

зующих веществ, имеют высокую теплостойкость и стойкость к тепловому старению.

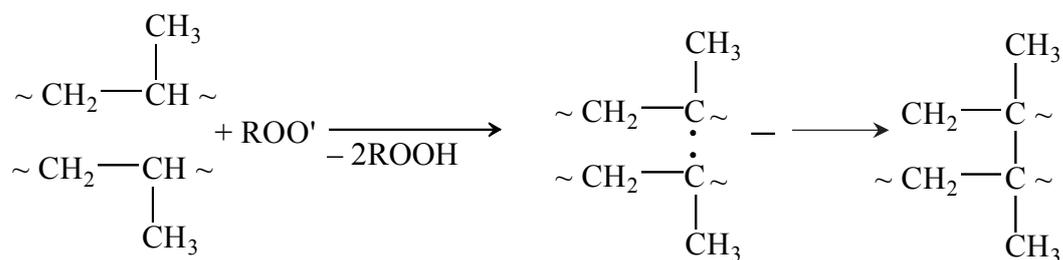
Смолы нашли широкое применение для вулканизации бутилкаучука, а также его смесей со СКЭПТ при производстве диафрагм и варочных камер, используемых при вулканизации автомобильных покрышек [5].

## 1.5. Органические пероксиды

Вулканизирующее действие органических пероксидов основано на относительно низкой энергии разрыва связи кислород – кислород (около 100–120 кДж/моль, тогда как энергии разрыва связи С–О – около 350–400, а связи С–С – около 300–340 кДж/моль). В зависимости от химического строения групп, связанных с атомами кислорода, пероксидная связь интенсивно распадается при температурах от комнатной до 200°C.

К пероксидам для вулканизации (в отличие от пероксидов – инициаторов полимеризации) предъявляются особые требования: температура распада пероксида должна обеспечивать безопасность хранения и переработки резиновой смеси: при распаде пероксидов не должно образовываться токсичных или сильно пахнущих летучих веществ [4].

Свободные радикалы, образующиеся при распаде пероксида, отрывают водород от макромолекул полимера, образовавшиеся при этом полимерные радикалы взаимодействуют между собой с образованием С–С-связей:



При наличии в цепи полимера двойной связи пероксидный радикал присоединяется преимущественно к ней или отрывает α-метиленовый водород. При этом и в том и в другом случае происходит образование макрорадикалов и последующее возникновение поперечных связей [5].

Основными фирмами-производителями пероксидов для вулканизации (фирменные наименования пероксидов приведены в скобках) являются: Akzo-Nobel, Голландия (Perkadox, Trigonoх), Arkema, Франция (Luperox), R.T. Vanderbilt Co., Inc., США (Varox) [4].

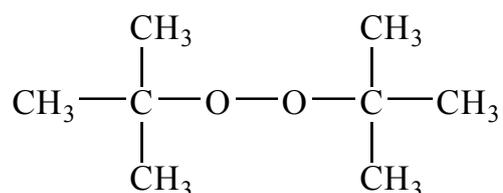
Содержание пероксидов в резиновых смесях в зависимости от природы полимера и вида применяемого пероксида изменяется в широких пределах от 0,5 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Все большее применение приобретают пероксиды, содержащие в молекуле по две пероксидные группы. При использовании таких пероксидов практически исключается опасность подвулканизации при переработке, а в процессе вулканизации они не выделяют сильно пахнущих веществ [4, 5].

Вулканизаты, полученные с применением пероксидов, имеют высокую стойкость к тепловому старению вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С–С-связей. Наличие в резиновых смесях соединений кислого характера, а также акцепторов свободных радикалов (например, противостарителей и др.), замедляет вулканизацию пероксидами, а иногда и полностью подавляет ее [1, 4, 5].

### 1.5.1. Пероксид дитретбутила

Представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 111°C, взрывоопасен. Период полураспада при 160°C – 22–25 мин.

Структурная формула:

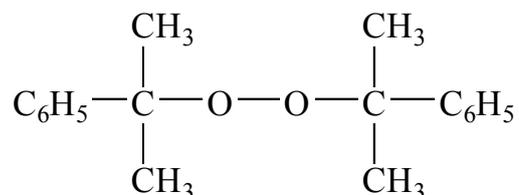


Температура вулканизации в присутствии данного пероксида 140–170°C. Существенным недостатком является его высокая летучесть, что осложняет переработку резиновых смесей и не позволяет проводить вулканизацию без давления. Пероксид дитретбутила наиболее эффективен для вулканизации каучуков с небольшой неопределенностью, например силоксанового каучука – СКТВ [5].

### 1.5.2. Пероксид дикумила

Пероксид дикумила представляет собой белый кристаллический продукт с температурой плавления 39–42°C. Для предотвращения комкования его обычно смешивают с карбонатом кальция или пластификатором. Период полураспада при 160°C 5–6 мин.

Структурная формула:

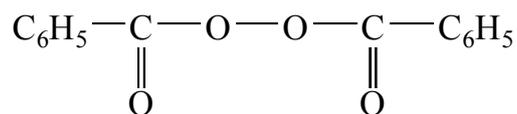


Пероксид дикумила дает возможность перерабатывать резиновые смеси при температуре до 100°C. Температура вулканизации в его присутствии 135–260°C. Вулканизаты имеют неприятный запах. Он применяется для вулканизации силоксановых, уретановых, СКЭПТ, фторкаучуков, а также неперелых полимеров [5].

### 1.5.3. Пероксид бензоила

Пероксид бензоила представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 104°C, взрывается при температуре 113°C. Технический продукт обычно содержит около 50% разбавителя (обычно пластификатора). Период полураспада при температуре 100°C 24 мин.

Структурная формула:

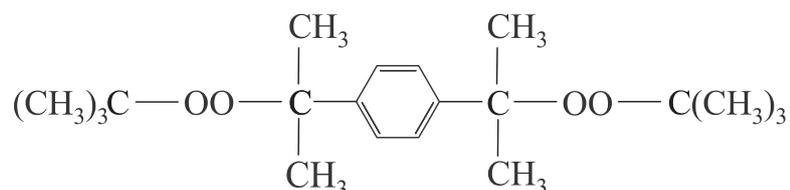


При переработке резиновых смесей пероксид вызывает опасность подвулканизации. Температура вулканизации в его присутствии 100–300°C. Применяется в основном при вулканизации силоксановых каучуков в среде горячего воздуха без давления.

### 1.5.4. Пероксид 1,3- и 1,4-ди(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензол (Perkadox 14, Luperox F, Varox VC-R)

Данный пероксид представляет собой воскоподобное твердое вещество желтого цвета с легким запахом. Период полураспада: 19 ч при 124°C, 1 ч при 142°C, 1 мин при 183°C.

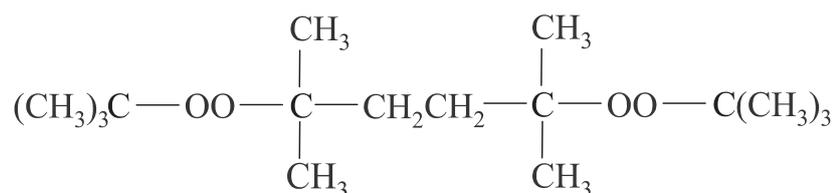
Структурная формула:



При переработке резиновых смесей с данным пероксидом уменьшается опасность подвулканизации. Применяется в основном при вулканизации силоксановых каучуков.

#### 1.5.5. Пероксид 2,5-ди(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан (Trigonox 101, Luperox 101, Perhexa 25B)

Данный пероксид представляет жидкость палево-желтого цвета с ментоловым запахом. Температура начала активного разложения  $-150^\circ\text{C}$ .



Обеспечивает резиновым смесям удовлетворительную стойкость к подвулканизации при переработке. Применяется для вулканизации насыщенных каучуков.

## 2. УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Ускорителями вулканизации обычно называют химические соединения, которые вводят в смесь каучука с другими ингредиентами для ускорения процесса вулканизации и улучшения физико-механических свойств получаемой резины.

Наиболее распространенной классификацией ускорителей вулканизации, является классификация по химическому составу. Согласно этой классификации важнейшие органические ускорители разделяются на следующие группы: дитиокарбаматы, тиурамсульфиды, тиазолы, сульфенамиды, гуанидины, ксантогенаты, производные тиомочевины, ускорители специального назначения [5].

### 2.1. Дитиокарбаматы

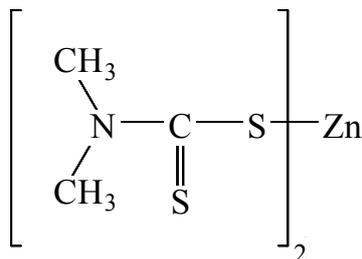
Ускорители этого класса – это ультраускорители. Критическая температура действия в смесях на основе НК составляет около 80°C. Активность данных ускорителей в целом выше, чем активность ускорителей из класса тиурамсульфидов. Вследствие высокой активности ускорителей резиновые смеси с дитиокарбаматами обладают очень большой склонностью к подвулканизации и высокой скоростью вулканизации. Если вулканизация проводится при температуре выше 115–125°C, то наблюдается быстрая реверсия свойств вулканизата. При вулканизации с дитиокарбаматами образуются поперечные связи разной степени сульфидности и вулканизаты имеют высокие механические и динамические свойства.

Активность дитиокарбаматов зависит от природы радикалов при атоме азота, от этого же зависит и стойкость резиновых смесей к подвулканизации. При использовании цинковых солей дитиокарбанильной кислоты, а также при увеличении длины углеводородного радикала у атома азота улучшается стойкость к подвулканизации резиновых смесей и расширяется плато при повышении температуры вулканизации [5].

#### 2.1.1. Диметилдитиокарбамат цинка

Представляет собой порошок или гранулы от белого до розоватого или сероватого цвета, плотность 1700 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 240–250^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, толуоле, сероуглероде, хлороформе, водных растворах щелочей.

Ультраскоритель вулканизации резиновых смесей на основе натурального и синтетических каучуков диенового типа, бутилкаучука, самовулканизирующихся клеев при температурах выше 120°C, а также вторичный ускоритель для тиазолов. В комбинации с тиазолами повышается безопасность переработки. Мигрирует на поверхность изделий, не окрашивает вулканизаты. Придает резинам высокое сопротивление старению.

Активируется оксидом цинка и стеариновой кислотой. Оптимальная температура вулканизации 120–135°C. Дозировки составляют: как первичного ускорителя для натурального и стереорегулярных каучуков – 0,25–0,75; для БСК – 0,3–1,0, для СКД и этиленпропилендиенового каучуков (СКЭПТ) – 1,0–2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука; как вторичного ускорителя для всех каучуков, кроме СКЭПТ, – 0,05–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

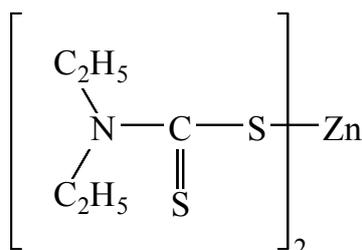
Применяется в производстве РТИ, изоляционных резин, обуви, в латексных системах.

Торговые марки: Цимат (ООО «МБИ-Синтез», РФ), Methyl Zimate (Vanderbilt, США), Perkacit ZDMC (Flexsys, Бельгия), Accel PZ (Kawaguchi, Япония), Methazate (Uniroyal/Chemtura, США) [4].

### 2.1.2. Диэтилдитиокарбамат цинка

Серый, белый или светло-коричневый порошок без запаха, температура плавления 178°C, плотность 1470 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл}} = 175\text{--}178^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Умеренно растворяется в разбавленных щелочах, толуоле, сероуглероде, хлороформе, практически не растворяется в воде, бензине; максимальная растворимость в каучуке (НК, БСК, бутилкаучук, ЭПДК) – около 0,8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Первичный ускоритель высокой активности для натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного каучуков и их латексов, активен уже при 120°C. Обычно используется с тиазолами или сульфенамидами, которые позволяют регулировать время подвулканизации резиновых смесей. Введение оксида цинка и жирных кислот улучшает свойства вулканизатов. Не изменяет цвет светлых и окрашенных резин.

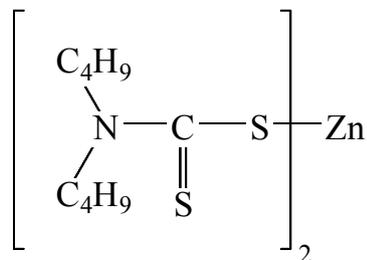
Применяется для изготовления прорезиненных и маканых изделий, губок, клеев и т. д. Является также противостарителем. Дозировка составляет 0,1–1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при 1,0–3,0 мас. ч. серы.

Торговые марки: Perkacit ZDEC (Flexsys, Бельгия), Vulkacit LDA (Lanxess, Германия), Accel EZ (Kawaguchi, Япония), Ethazate (Uniroyal/Chemtura, США) и др. [4].

### 2.1.3. Дибутилдитиокарбамат цинка

Представляет собой порошок белого или кремового цвета с характерным запахом, плотность 1210–1280 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 95–98^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, тетрахлорэтилене, тетрахлориде углерода, дихлорметане, сероуглероде, ограниченно – в этилацетате, ацетоне, практически не растворяется в бензине, этаноле, метаноле, воде. Хорошо диспергируется в каучуке. Максимальная растворимость в каучуке (НК, БСК, бутилкаучук, СКЭПТ) – 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Устойчив при хранении.

Неокрашивающий ультраускоритель вулканизации для натурального, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного каучуков (БНК) и их латексов, а также ускоритель для этиленпропилендиенового каучука. Активен при температурах от

100°C, средняя температура вулканизации ниже 121°C. Является наиболее активным ускорителем для латексов. Очень эффективен в комбинации с тиазолами и тиурамами. Дозировка составляет 0,1–3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Неокрашивающий антиоксидант для сырых резиновых смесей и стабилизатор для бутилкаучука. Неокрашивающий стабилизатор для уретановых и хлоропреновых каучуков, полипропилена.

Торговые марки: Butyl Zimate (Vanderbilt, США), Accel BZ (Kawaguchi, Япония), Perkacit ZDBC (Flexsys, Бельгия), Vulkacit LDB (Lanxess, Германия) и др. [4].

## 2.2. Тиурамсульфиды

Тиурамсульфидные ускорители являются ускорителями очень высокой активности (ультраускорителями) с критической температурой действия 105–110°C.

Существует три типа тиурамсульфидов:

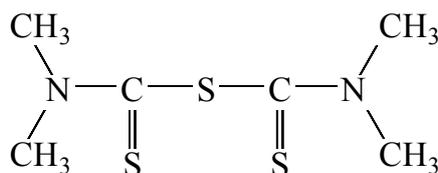
- тиураммоноссульфиды;
- тиурамдисульфиды;
- тиурамтетрасульфиды.

Резиновые смеси с тиурамсульфидами склонны к подвулканизации (хотя меньше, чем с дитиокарбаматами). Стойкость к подвулканизации у смесей с тиураммоноссульфидами выше, чем с ди- и тетрасульфиды. Кинетика вулканизации характеризуется практически полным отсутствием индукционного периода и высокой скоростью в главном периоде. При вулканизации тиурамсульфидами совместно с серой образуются вулканизаты с набором поперечных связей различной сульфидности, отличающиеся высокими механическими и динамическими свойствами, довольно устойчивые при тепловом старении [5].

### 2.2.1. Тетраметилтиураммоноссульфид

Представляет собой кристаллический порошок желтого цвета, плотность 1350–1400 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 103–114^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе, этаноле, ограниченно – в диэтиловом эфире и воде; не растворяется в водных растворах кислот и щелочей. При длительном хранении и при нагревании с сильными кислотами разлагается. Хорошо распределяется в каучуке, максимальная растворимость в каучуках 0,7 мас. ч. в НК, БСК, БК, СКЭПТ, в БНК – 2–3 мас. ч.

Ускоритель вулканизации смесей на основе натурального каучука и стереорегулярных синтетических каучуков, бутадиенстирольных, бутадиен-нитрильных, этиленпропилендиеновых. Характеризуется большей безопасностью при переработке по сравнению с другими тиурами и высокой вулканизационной активностью. В отсутствие серы не обладает вулканизирующим действием. Резины, полученные с применением данного ускорителя, имеют повышенную стойкость к старению и малые остаточные деформации сжатия.

Активируется оксидом цинка, жирными кислотами, тиазолами. Может использоваться в качестве первичного и вторичного ускорителя.

Дозировки как первичного ускорителя составляют 0,3–1,0 (для СКЭПТ – 1,5 мас. ч.), как вторичного ускорителя 0,1–0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

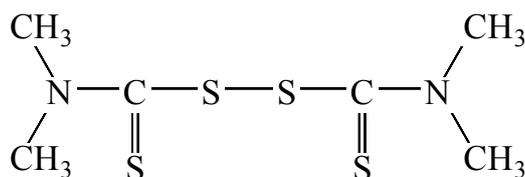
Прекрасный ускоритель вулканизации и замедлитель подвулканизации для хлоропренового каучука при дозировках 0,2–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Может использоваться при получении белых и цветных резин.

Торговые марки: Unads (Vanderbilt, США), Perkacit TMTM (Flexsys, Бельгия), Accel TS (Kawaguchi, Япония), Monex (Uniroyal/Chemtura, США) и др. [4].

### 2.2.2. Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, TMTD)

ТМТД представляет собой порошок или гранулы от белого до кремового цвета плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 140–156^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Может использоваться как первичный ускоритель, вторичный ускоритель или донор серы для большинства вулканизуемых серой каучуков. Хорошо распределяется в резиновых смесях. Максимальная растворимость в каучуках – до 0,5 мас. ч. в НК, БСК, БК, СКЭПТ; 2–3 мас. ч. в БНК.

Является ускорителем высокой активности, вызывает подвулканизацию резиновых смесей, содержащих серу, характеризуется высокой скоростью вулканизации. Необходимо использование вместе с оксидом цинка и стеариновой кислотой. В комбинации с тиазолами и сульфенамидами применяется в «эффективных» и «полуэффективных» вулканизирующих системах, обеспечивающих широкое плато вулканизации резиновым смесям и хорошие показатели теплостойкости и накопления остаточных деформаций сжатия вулканизатов. Температура вулканизации 120–145°C.

Дозировки составляют: в качестве первичного ускорителя 0,3–1,0 мас. ч. (для БК и СКЭПТ 1–2 мас. ч.), в качестве вторичного ускорителя 0,05–3,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. При вулканизации хлоропренового каучука этилентиомочевинной может использоваться как замедлитель подвулканизации. При высоких дозировках возможна вулканизация без серы.

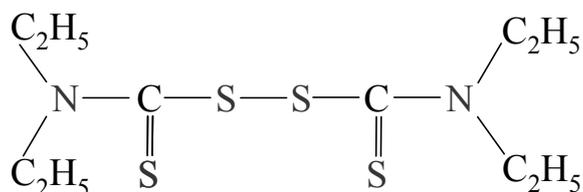
Представляет собой высокоопасное вещество, относится ко 2-му классу опасности.

Торговые марки: Perkacit TMTD (Flexsys, Бельгия), Methyl Tuads (Vanderbilt, США), Vulkacit Thiuram (Lanxess, Германия), Accel TMT (Kawaguchi, Япония), Rubator DTMT (General Química, Испания) и др. [4].

### 2.2.3. Тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД, TETD)

ТЭТД представляет собой порошок или чешуйки белого, сероватого или желтоватого цвета без запаха плотностью 1300 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 68–73^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Является ускорителем вулканизации и вулканизирующим веществом, близким по активности к ТМТД, но обеспечивает меньшую



агента) в комбинации с тиазолами. Его дозировки составляют 0,75–2,00 мас. ч. и до 1,0 мас. ч. тиазола при отсутствии серы на 100 мас. ч. каучука. Улучшает теплостойкость и стойкость резин к старению. Особенно рекомендуется для светлых и цветных резин.

Торговые марки: Westco DPTT (Western Res. Chem., США), Mixland + DPTT 75 (MLPC Int., США), Suffads (Vanderbilt, США) и др. [4].

### 2.3. Сульфенамиды

Сульфенамиды характеризуются наличием индукционного периода при вулканизации, т. е. в этот период практически отсутствует структурирование. Такого вида кинетика благоприятна при получении многослойных изделий, так как в первые 5–10 мин процесс идет медленно, т. е. резиновая смесь в индукционном периоде находится в пластичном или вязкотекучем состоянии. Затем скорость значительно увеличивается (скорость в главном периоде у сульфенамидных выше, чем в присутствии ускорителей класса тиазолов) и оптимальные значения свойств оба вулканизата достигают одновременно. Однако в первом случае нет индукционного периода, и материал с самого начала теряет свои пластические свойства. Наличие индукционного периода дает возможность затекания одного материала в другой, что приводит к большей монолитности и однородности изделий. S-образный характер кривой в присутствии сульфенамидных ускорителей объясняется не только тем, что связь S–N несколько прочнее, чем связь S–S, в результате чего и возникает индукционный период, но и тем, что в присутствии сульфенамидных ускорителей образуются при вулканизации радикалы, которые превращаются в два сильнодействующих ускорителя, что и объясняет высокую скорость вулканизации в главном периоде.

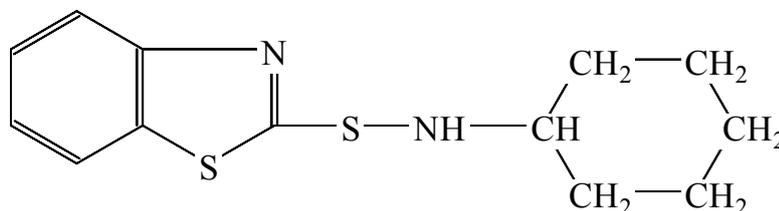
Величина индукционного периода определяется строением атомов радикала при атоме азота. Применение сульфенамидных ускорителей обеспечивает широкое плато при высоких температурах (до 160°C) вулканизации. Резиновые смеси с данными ускорителями имеют более высокую скорость вулканизации в главном периоде по сравнению с ускорителями из класса тиазолов.

Структура вулканизата отличается набором поперечных связей различной сульфидности (преобладают полисульфидные). Получают вулканизаты с высокими значениями напряжений при определенных удлинениях, очень высокими прочностными, эластическими и динамическими свойствами, хорошим сопротивлением старению. Многослойные изделия отличаются высокой прочностью связи между элементами [4, 7].

### 2.3.1. N-циклогексил-2-бензтиазилилсульфенамид

Представляет собой порошок или гранулы от кремового до светло-зеленого цвета, плотность  $1300 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 92\text{--}103^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензине, бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорэтане, ограниченно – в ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире; окисляется, гидролизуется. Максимальная растворимость в каучуке около 2,5 мас. ч. Хорошо распределяется в резиновых смесях.

Широко используемый ускоритель вулканизации на основе первичного амина с замедленным действием на начальной стадии вулканизации и высокой скоростью вулканизации в основном периоде. Применяется в резинах на основе натурального и синтетических каучуков диенового типа, эффективен для СКЭПТ. Используется индивидуально или в комбинации со вторичными ускорителями для регулирования скорчинга и скорости вулканизации. Активен при температуре  $135^\circ\text{C}$  и выше. Активируется тиурами, дитиокарбатами, тиазолами, оксидом магния, карбонатом магния.

Придает резинам высокие модули, повышенные прочность при растяжении и эластичность, хорошую износостойкость, а также пониженное теплообразование. Не рекомендуется применять в белых и светлых резинах. Для вулканизации необходимы оксид цинка и стеариновая кислота.

Дозировки составляют: для натурального каучука 0,5–1,5 мас. ч. при 2,5–3,0 мас. ч. серы; для синтетических каучуков 0,5–2,0 мас. ч. при 1,0–3,0 мас. ч. серы на 100 мас. ч. каучука.

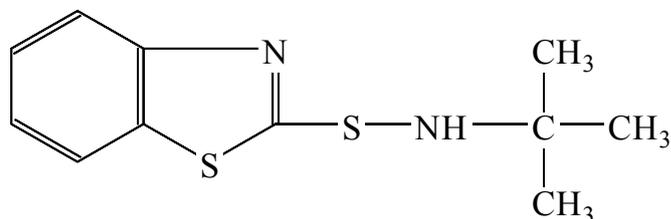
Применяется для производства шин и динамически нагружаемых РТИ (буферы, конвейерные ленты), а также изделий, изготавливаемых литьем или экструзией (рукава, профили, кабельная изоляция и т. д.).

Торговые марки: Сульфенамид Ц (ОАО «Азот», РФ), Santocure CBS (Flexsys, Бельгия), Vulkacit CZ (Lanxess, Германия), Durax (Vanderbilt, США), Accel CZ (Kawaguchi, Япония), Rubenamid C (General Química, Испания) и др. [4].

### 2.3.2. *N*-трет-бутил-2-бензтиазаолилсульфенамид

Представляет собой порошок или гранулы от белого до серого цвета, плотность  $1300 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 104\text{--}110^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



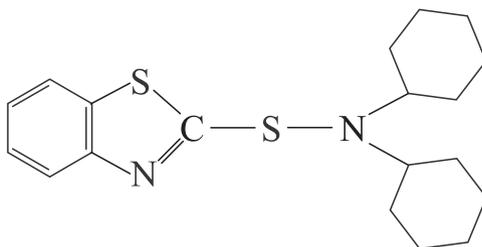
Растворяется в спирте, бензоле, бензине, эфире, не растворяется в воде, разбавленных кислотах и щелочах. Хорошо распределяется в резиновых смесях. Максимальная растворимость в каучуке – около 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Характеризуется несколько большим временем подвулканизации по сравнению с *N*-циклогексил-2-бензтиазаолилсульфенамидом. Применяется для резин на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, бутадиенового каучуков и их смесей. Обычно используется индивидуально или с небольшими добавками ускорителей (гуанидинов, тиурамов) в шинных резинах или для РТИ (конвейерных лент, рукавов, шприцованных изделий). Применяется с оксидом цинка и стеариновой кислотой; не рекомендуется для использования в светлых резинах.

Торговые марки: Сульфенамид Т (АО «Волжский оргсинтез», РФ), Curerite BBTS (Noveon, США), Santocure TBBS (Flexsys, Бельгия), Vulkacit NZ (Lanxess, Германия), Accel TBS-R (Kawaguchi, Япония) и др. [4].

### 2.3.3. *N, N'*-дициклогексил-2-бензтиазаолилсульфенамид

Представляет собой гранулы бежевого цвета, плотность  $1200 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 90\text{--}96^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензине, бензоле, этилацетате, спирте, ацетоне, хорошо диспергируется в каучуке.

Является ускорителем замедленного действия в начальном периоде вулканизации. Характеризуется более длительным временем подвулканизации, более медленной вулканизацией в главном периоде и обеспечивает более низкие модули резин, чем с N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамидом и N-третбутил-2-бензтиазолилсульфенамидом. Для получения равноценных физико-механических свойств резин требуются более высокие дозировки. Часто применяется в резинах для обкладки металлокорда для достижения лучшей адгезии. Применяется с оксидом цинка и стеариновой кислотой. Придает резинам высокую эластичность и пониженное теплообразование при многократных деформациях, хорошее сопротивление старению, особенно при низком содержании серы.

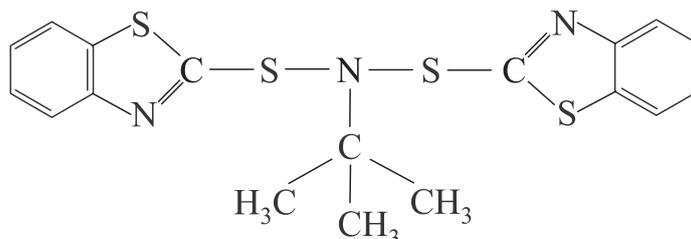
Применяется для изготовления шин, транспортерных лент, амортизаторов и других изделий из резин с высокоактивными наполнителями и большим содержанием регенерата.

Торговые марки: Сульфенамид 2Ц или Сульфенамид ДЦ (АО «Волжский оргсинтез», РФ), Santocure DCBS (Flexsys, Бельгия), Vulkacit DZ (Lanxess, Германия), Rubenamid DS (General Química, Испания), Pilcure CBS (Nocil, Индия) [4].

#### 2.3.4. N-трет-бутил-ди(2-бензтиазолил)сульфенамид

Представляет собой порошок белого цвета с характерным запахом, плотность  $1350 \text{ кг/см}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 128^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Является ускорителем серной вулканизации, характеризующимся длительным индукционным периодом и медленной вулканизацией в главном периоде. Применяется для всех вулканизуемых серой каучуков. Способствует повышению сопротивления реверсии, адгезии резин к металлокорду и стабильности сырых резиновых смесей при хранении. Применяется в резинах для изготовления толстостенных изделий, к которым предъявляется требование повышенной стойкости к реверсии, в адгезионных составах для металлокорда в шинах, конвейерных лентах и др.

Обычные дозировки составляют: для натурального каучука 0,6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при 2,5 мас. ч. серы или 1,5 мас. ч. при 1,5 мас. ч. серы; для бутадиен-стирольного каучука 1,2 мас. ч. при 2,0 мас. ч. серы на 100 мас. ч. каучука.

Торговые марки: Santocure TBSI (Flexsys, Бельгия), Vanax TBSI (Vanderbilt, США) [4].

## 2.4. Тиазолы

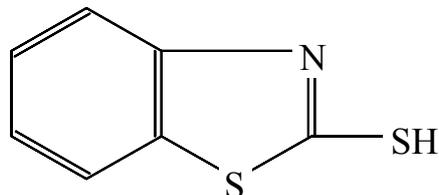
Тиазолы – это один из наиболее распространенных классов органических ускорителей вулканизации каучуков. При вулканизации в присутствии тиазолов при температурах 135–160°C наблюдается широкое плато вулканизации (кроме 2-меркаптобензтиазолила цинка). Необходимы активаторы вулканизации.

Структура вулканизатов, получаемых в присутствии тиазолов, характеризуется набором поперечных связей разной сульфидности. Вулканизаты отличаются высокими прочностными свойствами, относительно низкими значениями напряжений при предельном удлинении, хорошей динамической выносливостью и стойкостью к тепловому старению. Тиазолы сильно активируются ускорителями основного характера, причем наблюдается существенная взаимная активация. Широко применяются вулканизирующие системы на основе тиазолов и тиурам-сульфидов, а также дитиокарбаматов и дифенилгуанидинов. При производстве изделий из латексов часто используется 2-меркаптобензтиазолил цинка, особенно в производстве пенорезин [4, 5, 7].

### 2.4.1. 2-Меркаптобензтиазол (МБТ)

Представляет собой порошок или гранулы светло-желтого цвета с характерным запахом, плотность 1500 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 170–180^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, хлороформе, сероуглероде, этаноле, ацетоне, растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов; ограниченно растворяется в горячей воде, не растворяется в бензине и холодной воде. Хорошо диспергируется в каучуке. Максимальная растворимость в каучуке составляет около 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Является ускорителем средней активности, обеспечивает широкое плато вулканизации. Вулканизаты обладают низким модулем и хорошим сопротивлением старению.

Применяется для вулканизации натурального и синтетических каучуков диенового типа, бутилкаучука. Дозировки составляют 0,5–2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Активируется оксидом цинка и стеариновой кислотой, а также оксидом магния, карбонатом магния, тиурамами, дитиокарбаматами и органическими основаниями. При использовании в комбинации с тиурамами и гуанидинами может снижать температуру вулканизации. Является пептизатором для натурального каучука и некоторых синтетических каучуков.

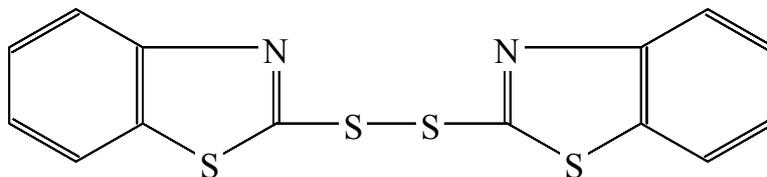
Применяется в производстве шин, РТИ, обуви, резиновых нитей, маканых изделий, не окрашивает и не меняет цвет светлых изделий.

Торговые марки: Каптакс, 2-МБТ (АО «Волжский оргсинтез», РФ), Captaх (Vanderbilt, США), Perkacit MBT (Flexsys, Бельгия), Vulkacit Merkapto (Lanxess, Германия), Rubator (General Química, Испания) и др. [4].

#### **2.4.2. Ди(2-бензтиазолил)-дисульфид**

Представляет собой порошок или гранулы светло-желтого или светло-розового цвета со слабым запахом, плотность 1540 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления чистого вещества 186°С, технического продукта 168–175°С.

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе, сероуглероде, хлорбензоле, ограниченно – в воде, этаноле, водных растворах кислот. Максимальная растворимость в каучуке составляет около 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Устойчив при хранении. Хорошо диспергируется в резиновых смесях.

Широко распространенный ускоритель средней активности для вулканизации резиновых смесей на основе натурального и синтетических каучуков диенового типа, а также бутилкаучука. Обеспечивает широкое плато вулканизации. Активен при 143°C и выше. По поведению в смесях подобен МБТ, но менее активен при 100–130°C, что обеспечивает большую безопасность подвулканизации. Применяется как индивидуально, так и в комбинации с другими ускорителями вулканизации. Активируется тиурамами, дитиокарбаматами, гуанидинами, альдегидами. Вторичные ускорители используют в основном для синтетических каучуков. Вулканизаты с данным ускорителем обладают низкими модулями и хорошим сопротивлением старению. При использовании активаторов повышаются модули и склонность к подвулканизации. Действует как пластикатор/замедлитель подвулканизации в резиновых смесях на основе хлоропренового каучука.

Дозировки составляют: в качестве первичного ускорителя 1,0–2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, в комбинации с другими ускорителями 0,4–1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

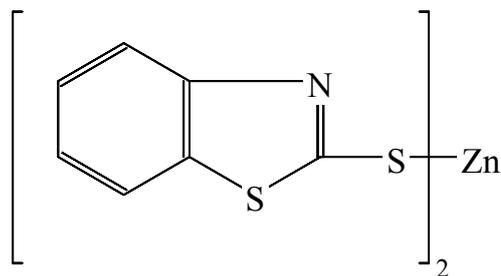
Применяется в производстве шин, РТИ, изоляционных резин, эбонитовых изделий, обуви, прорезиненных тканей и изделий сангигиены.

Торговые марки: Альтакс, Тиазол 2 МБС (АО «Волжский оргсинтез», РФ), Altax (Vanderbilt, США), Perkacit MBTS (Flexsys, Бельгия), Vulkacit DM (Lanxess, Германия), Accel DM (Kawaguchi, Япония), Rubator MBTS (General Química, Испания) и др. [4].

### 2.4.3. Цинковая соль 2-меркаптобензтиазола (2-меркаптобензтиазолил цинка)

Представляет собой порошок светло-желтого цвета, разлагающийся без плавления при нагревании выше 300°C. Плотность 1700 кг/м<sup>3</sup>.

Структурная формула:



Растворяется в водном растворе гидроксида натрия, ограниченно – в дихлорэтане, метаноле, этаноле, ацетоне, не растворяется в воде и бензине, гигроскопичен.

Первичный ускоритель вулканизации для натурального и синтетических каучуков диенового типа, а также бутилкаучука и хлоропренового каучука. Активен при температуре выше 116°C. Может использоваться в комбинации с ускорителями класса гуанидинов или тиурамов. Не окрашивает и не изменяет цвет резин.

Дозировки составляют: как первичного ускорителя 1,0–2,5 мас. ч., как вторичного ускорителя 0,25–2,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука в зависимости от типа каучука и рецептуры. В больших дозировках (2–4 мас. ч.) является свето- и термостабилизатором резин.

Применяется в производстве шин, РТИ, обуви, резиновых нитей, маканых изделий.

Торговые марки: Цинкапт (ЗАО «Предприятие Химэкс», РФ), Zetax (Vanderbilt, США), Vulkacit ZM (Lanxess, Германия), Perkacit ZMBT (Flexsys, Бельгия), Accel MZ (Kawaguchi, Япония) [4].

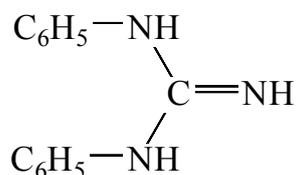
## 2.5. Гуанидины

Ускорители этого класса характеризуются средней активностью процесса вулканизации. Наиболее широко они используются при вулканизации эбонитовых и массивных резиновых изделий, а также в комбинации с другими ускорителями вулканизации [4, 5, 7].

### 2.5.1. N, N'-дифенилгуанидин (ДФГ)

Представляет собой порошок или гранулы от белого до светло-желтого или сиреневатого цвета с горьким вкусом, плотность 1190–1200 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 144–149^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в хлороформе, толуоле, ацетоне, этаноле, не растворяется в воде, бензоле, бензине, растворимость в каучуке около 2%.

Широко распространенный ускоритель вулканизации средней активности для резиновых смесей на основе натурального и синтетического каучуков (бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, бутилкаучука и др.), а также для латексов.

ДФГ используется в основном для темных резин, так как содержащие его светлоокрашенные резины желтеют. В качестве основного ускорителя может применяться для вулканизации толсто-стенных изделий, поскольку характеризуется достаточно длительным временем вулканизации.

Как вторичный ускоритель в комбинации с тиазолами и сульфенамидами обеспечивает резиновым смесям высокую скорость вулканизации, хорошие стойкость к подвулканизации и стабильность при хранении.

Способствует получению высокомолекулярных резин. Комбинация гуанидинов с сульфенамидами используется при вулканизации резин, наполненных кремнекислотными наполнителями. Активируется оксидами магния и цинка. Рекомендуемые температуры вулканизации – 135–160°C. Дозировки составляют 1–2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

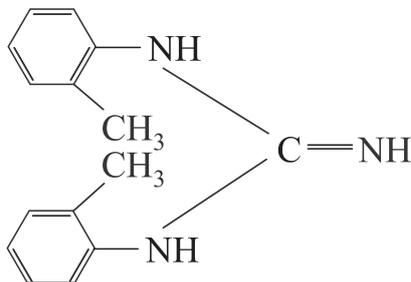
Химический пептизатор хлоропренового каучука серного регулирования.

Торговые марки: Дифенилгуанидин (АО «Химпром», РФ), Vulkacit D (Lanxess, Германия), Vanax DPG (Vanderbilt, США), Perkacit DPG (Flexsys, Бельгия), Accel D (Kawaguchi, Япония) [4].

### 2.5.2 Ди-ортолилгуанидин (ДОТГ)

Представляет собой белый порошок со слабым запахом, исчезающим при хранении, плотность 1100–1200 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл}} = 173\text{--}179^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Хорошо растворяется в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, умеренно – в ацетоне, хлороформе, плохо растворяется в спирте, воде, не растворяется в гексане, толуоле. Хорошо диспергируется в каучуке, растворимость в каучуке составляет около 1%. Устойчив при хранении.

Несколько активнее ДФГ. Придает резинам высокие модули, активирует действие тиазолов, рекомендуется применять с оксидом цинка и жирными кислотами.

Не применяется для изготовления пищевых и светлых резин. В комбинации с тиазолами и сульфенамидами используется в смесях на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного каучуков для изготовления массивных изделий. Как и ДФГ, в комбинации с сульфенамидами применяется в смесях, наполненных кремнекислотными наполнителями.

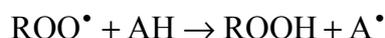
Торговые марки: Vanax DOTG (Vanderbilt, США), Rhenogran DOTG-70 (RheinChemie/Lanxess, Германия) [4].

### 3. ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ

Замедление процесса окисления исходя из механизма реакции окисления может идти по двум направлениям: ингибирование инициирования и ингибирование развития цепи. В соответствии с этим противостарители (стабилизаторы, ингибиторы и антиоксиданты) могут быть подразделены на две большие группы: противостарители, ингибирующие инициирование за счет разложения гидропероксидов, поглощения светового излучения, дезактивации ионов металлов переменной валентности, и противостарители, обрывающие цепи.

Активность ингибиторов зависит от их строения. Многие соединения (меркаптаны, сульфиды, дитиокарбаматы, дитиофосфаты и др.) могут ингибировать окисление за счет взаимодействия с гидропероксидами с образованием неактивных продуктов и являются превентивными противостарителями.

Наиболее распространенными противостарителями, которые обрывают цепи, связывая пероксидные радикалы, являются фенолы и амины, способные легко отдавать водород:



Защитное действие противостарителя определяется стабильностью радикала  $\text{A}^\bullet$ , который в дальнейшем будет реагировать с другими свободными радикалами, возникающими при окислении каучука, с образованием неактивных продуктов [5, 7].

При подборе противостарителя учитывают его влияние на цвет (окрашивание) светлых резин. По этому признаку они подразделяются на окрашивающие и неокрашивающие стабилизаторы.

Основная классификация противостарителей опирается на их принадлежность к соответствующим классам органических соединений – к ароматическим аминам, замещенным фенолам и т. д. Из этих соединений подбирается продукт, в максимальной степени соответствующий предъявляемым требованиям к стабилизаторам, важнейшим из которых является эффективность действия в условиях преобладания при эксплуатации соответствующего вида старения резины. Зачастую используют комбинации противостарителей: для получения синергического эффекта, при низкой их

индивидуальной растворимости в каучуке или при воздействии на изделие в процессе эксплуатации нескольких видов старения.

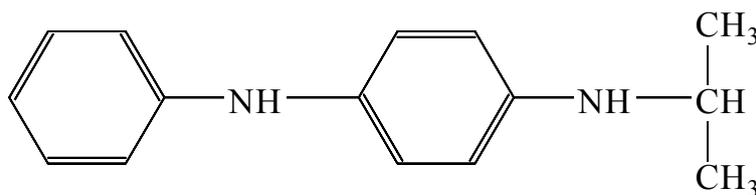
Наибольшее распространение в производстве синтетических каучуков и в технологии резины получили амины, фенольные стабилизаторы и эфиры фосфористой кислоты [7–9].

### 3.1. Вторичные ароматические диамины

#### 3.1.1. *N*-изопропил-*N'*-фенил-*p*-фенилендиамин (ИФФД, IPPD)

Представляет собой чешуйки или каплевидные гранулы от темно-фиолетового до коричневого цвета плотностью 1180 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} \approx 75^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, хлороформе, ацетоне, этиловом спирте, соляной кислоте, тетрахлориде углерода, не растворяется в воде. Умеренно токсичен. Имеет характерный сладковатый запах. Обладает высокой летучестью и красящей способностью, легко вымывается водой. Продолжительность действия ограничена высокой скоростью расходования продукта из резины.

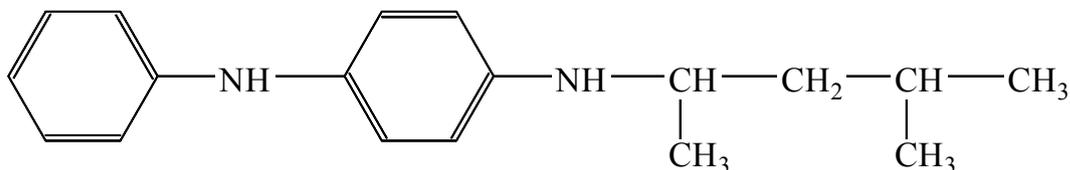
Является антиозонантом, антиоксидантом и противоутомителем для резин промышленного назначения в условиях статической и динамической деформации. Пассивирует окисляющее действие тяжелых металлов (медь, марганец). Вследствие высокой красящей способности не рекомендуется для светлых и цветных резин. Дозировка 0,5–2,5 мас. ч. [4, 7–9].

Выпускается под торговыми марками Диафен ФП (с 2006 г. по настоящее время не производится); Santoflex IPPD (Flexsys, Бельгия), Vulkanox 4010NA (Lanxess, Германия), Dusantox IPPD (Duslo, Словакия), Sirantox IPPD (Sinorgchem, КНР), Antioxidant IPPD (Dalian Richon, КНР), Pilflex IP (NOCIL, Индия) [4].

### 3.1.2. N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (6ФФД, 6PPD)

Представляет собой каплевидные гранулы темно-фиолетового цвета или низковязкую жидкость (при температуре выше 50°C).

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, этиловом спирте, не растворяется в воде. Менее токсичен, чем ИФФД. Обладает умеренной летучестью (ниже, чем ИФФД), высокой окрашивающей способностью.

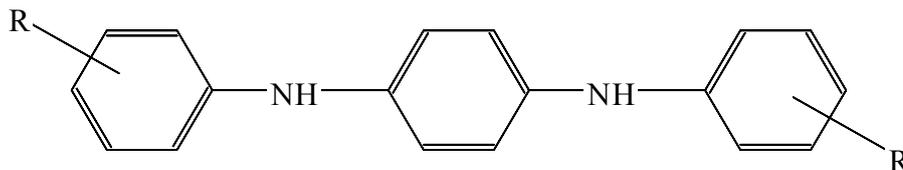
Является антиоксидантом для синтетических каучуков, антиозонантом, антиоксидантом и противоутомителем для резин промышленного назначения в условиях статической и динамической деформации. Пассивирует окисляющее действие тяжелых металлов (медь, марганец), особенно в сочетании с ТМХ. Продолжительность действия выше, чем у ИФФД. Из-за красящей способности не рекомендуется для светлых и цветных резин. Используется в дозировках 2,0–3,0 мас. ч. в качестве антиоксиданта, антиозонанта и противоутомителя. Продукт не оказывает негативного влияния на прочность связи резины с металлическим и текстильным кордом в дозировках до 2,0 мас. ч. [4, 7–9].

Выпускается под торговыми марками Santoflex 6PPD (Flexsys, Бельгия), Vulkanox 4020 (Lanxess, Германия), Dusantox 6PPD (Duslo, Словакия), Antioxidant 6PPD (Dalian Richon, КНР), Piflex 13 (NOCIL, Индия), Accinox ZC (PMC Rubber Chemicals, Индия) [4].

### 3.1.3. Смесь N, N'-диарил-*n*-фенилендиаминов (ДФД, DTPD)

Состоит из N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамина, N, N'-ди(*o*-толил)-*n*-фенилендиамина и N-фенил-N'-(*o*-толил)-*n*-фенилендиамина. Представляет собой чешуйки или гранулы коричневого цвета плотностью 1200 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления до 105°C.

Структурная формула:



Растворяется в ацетоне и большинстве других органических растворителей, не растворяется в воде. Умеренно токсичен. Растворяется в каучуках хуже, чем ИФФД, 6ФФД. Мало вымывается водой и улетучивается из резин. Окрашивает, но в меньшей степени, чем алкил-, арил- и диалкил-*n*-фенилендиамины.

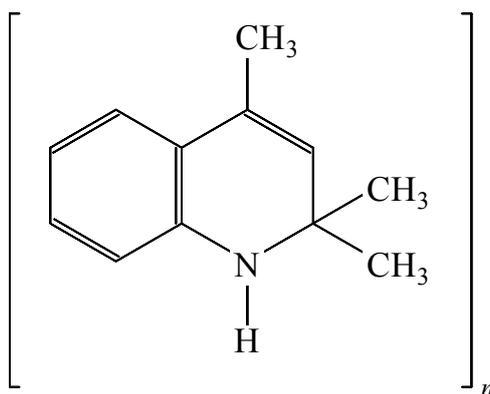
Является противоутомителем, антиоксидантом и в меньшей степени антиозонантом для резин промышленного назначения, прежде всего для шин. Антиозонант для резин на основе хлоропренового каучука. Рекомендуется к применению в сочетании с алкиларилзамещенными *n*-фенилендиамины, такими как ИФФД, 6ФФД, и с защитным воском. Пассивирует действие металлов переменной валентности (более эффективно, чем алкиларилзамещенные *n*-фенилендиамины). Применяется для резин на основе натурального и синтетических каучуков (дозировка 0,5–2,0 мас. ч.).

Выпускается под торговыми марками Vulkanox 3100 (Lanxess, Германия), Wingstay 100 (Goodyear, США), Antiozonant DOX-1 (Ciech S.A., Польша), Antioxidant DTPD (Dalian Richon, КНР) [3, 4].

### 3.2. Продукт конденсации ацетона с анилином

Полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (ТМХ, ТМQ) представляет собой чешуйки или гранулы от янтарно-желтого до коричневого цвета, плотность 1100 кг/м<sup>3</sup>.

Структурная формула:



Растворяется в бензоле, хлороформе, ацетоне, этиловом спирте, соляной кислоте, не растворяется в воде. Малолетуч. Обладает умеренной красящей способностью.

Является антиоксидантом и термостабилизатором для резин на основе натурального и синтетических каучуков общего назначения. Применение в сочетании с алкил(арил)замещенными *п*-фенилендиаминами обеспечивает синергический эффект в защитном действии, в результате чего резко увеличивается тепло-, озоностойкость и усталостная выносливость резин. Легко диспергируется в каучуке и не выцветает на поверхность при дозировках более 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [4, 7–9].

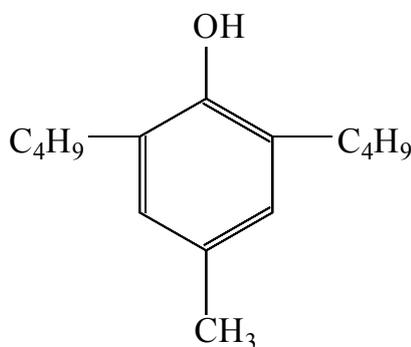
Выпускается под торговыми марками Аценонанил Н (ОАО «Химпром», РФ); Flectol TMQ (Flexsys, Бельгия), 5 Vulkanox HS (Lanxess, Германия), Naugard Q (Uniroyal, США), Rubatan 184 (Gequisa, Испания), Antioxidant RD (TMQ) (Dalian Richon, КНР), Pilnox TDQ (NOCIL, Индия), Accinox TQ (PMC Rubber Chemicals, Индия) [4].

### 3.3. Замещенные фенолы

#### 3.3.1. 4-Метил-2,6-ди-*т*рет-бутилфенол (МБФ, ВНТ)

Представляет собой кристаллический порошок белого цвета плотностью 1500 кг/м<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 70^{\circ}\text{C}$ .

Структурная формула:



Растворяется в маслах, толуоле, ацетоне, частично в этиловом спирте, хлорорганических растворителях, не растворяется в воде. Неокрашивающий стабилизатор. Не токсичен. Летуч.

Является антиоксидантом, термо- и светостабилизатором для каучуков и резин.

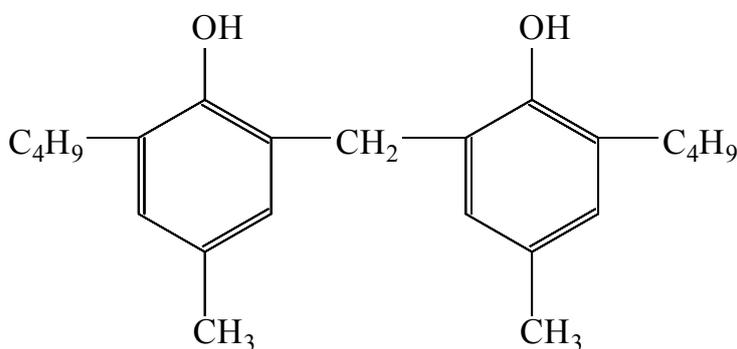
Применяется для синтетических каучуков, цветных и белых резин на основе натурального и синтетических каучуков (дозировка 1–2 мас. ч.). Разрешен для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами и биологическими организмами.

Выпускается под торговыми марками Агидол 1 (ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», РФ), Vulkanox ВНТ (Lanxess, Германия), Lowinox ВНТ (Chemtura, США), Antioxidant 264 (ВНТ) (Dalian Richon, КНР) [4].

### 3.3.2. 2,2'-Метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (МВФ, МВР)

Представляет собой порошок белого, кремового или желтоватого цвета плотностью 1080 кг/м<sup>3</sup>.

Структурная формула:



Растворяется в этиловом спирте, ацетоне, этилацетате, тетрахлориде углерода, бензоле, слабо растворяется в бензине, практически не растворяется в воде. Неокрашивающий, нелетучий стабилизатор.

Является стабилизатором каучуков, антиоксидантом, светостабилизатором, в меньшей степени – антиозонантом и противомителем резин. Пассивирует действие солей металлов переменной валентности. Применяется в белых и цветных резиновых изделиях, в том числе используемых в пищевой промышленности, водоснабжении, производстве детских игрушек.

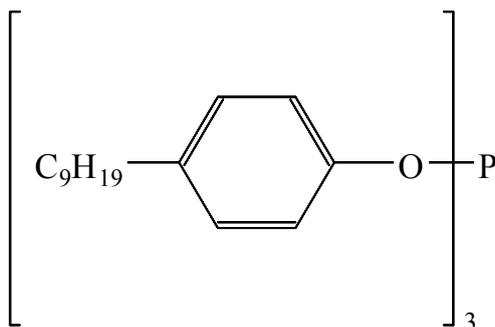
Применяется для бутадиен-стирольных, бутадиеновых, бутадиен-нитрильных, хлоропреновых, этиленпропиленовых каучуков, бутилкаучука (дозировка 0,05–2,00 мас. ч. в зависимости от типа каучука), резин на основе натурального и синтетических каучуков (дозировка 1,0–2,0 мас. ч.).

Выпускается под торговыми марками Агидол 2 (ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», РФ), Vulkanox ВКФ (Lanxess, Германия), Lowinox 22M46 (Chemtura, США), Songnox 2246 (Songwon, Южная Корея), Antioxidant 2246 (МВР) (Dalian Richon, КНР) [4].

### 3.4. Эфиры фосфористой кислоты

Три(*n*-нонилфенил)фосфит (ТНФФ, TNPP) представляет собой светло-желтую прозрачную жидкость плотностью 990 кг/м<sup>3</sup> при 25°C.

Структурная формула:



Растворяется в ацетоне, бензоле, тетрахлориде углерода, этиловом спирте. Не растворяется в воде, но гидролизуется. Нетоксичен. Устойчив при хранении. Неокрашивающий стабилизатор.

Является эффективным не изменяющим цвет продукта стабилизатором бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, этиленпропиленовых синтетических каучуков и резин на их основе (дозировка 1,0–2,0 мас. ч.). Может применяться в сочетании с фенольными стабилизаторами.

Выпускается под торговыми марками Irgafos TNPP (Ciba, Швейцария), Naugard P (Uniroyal, США), Songnox TNPP (Songwon, Южная Корея), Richfos TNPP (RichYu, Тайвань) [4].

### 3.5. Физические антиозонанты (защитные воски)

В качестве инертных физических антиозонантов применяют защитные воски, которые мигрируют на поверхность резины, образуя на ней защитную пленку, имеющую обычно кристаллическую структуру. Углеводороды линейного строения (парафины) выцветают с большей скоростью, образуя хрупкую пленку крупнокристаллической структуры. Разветвленные углеводороды (цереины) выцветают медленнее с образованием плотной и менее хрупкой пленки микрокристаллической структуры. Защитная

пленка высокоэффективна только в статических условиях эксплуатации, разрушаясь при динамическом воздействии. Эффективность пропорциональна содержанию воска (толщине пленки), но из-за ухудшения свойств резиновых смесей и резин применяется 2,0–5,0 мас. ч. воска. Добавление восков ухудшает усталостные свойства резин (частично компенсируются добавлением производных – *n*-фенилендиамина) и может понизить озоностойкость резин в динамических условиях эксплуатации. В зависимости от температуры эксплуатации эффективность действия восков различна (разные оптимальные температуры выцветания).

В табл. 4 приведены некоторые марки и производители физических антиозонантов.

Таблица 4

**Физические антиозонанты**

Наименование химиката	Состав	Производитель
Защитный воск ЗВ-П	Фракция твердых углеводородов	Россия, г. Новоуфимск
Защитный воск ЗВ-1	Фракция твердых углеводородов	Россия, г. Ярославль
Защитный воск «Парлайт 17»	Смесь парафина, церезина и стеарина технического	Россия, г. Волгоград
Защитный воск «Омск-10М-1»	Смесь микрокристаллических углеводородов с минеральным маслом	Россия, г. Омск
Сплав АФ-1	Смесь церезинов петролатумных, церезинов синтетических, парафинов нефтяных и петролатума	Россия
Защитный воск ВЗК-20	Гидроочищенная смесь парафиновых углеводородов дистиллятной и остаточной фракций	Украина
Защитный воск ЗГВ-01/19	Фракция твердых углеводородов	Беларусь, завод горного воска
Защитный воск Antilux	Смесь парафинов и микрокристаллических восков различного строения	Rhein Chemie, Германия
Защитный воск Sunproof	Смесь микрокристаллических восков различного строения	Chemtura, США
Защитный воск Redezon	Парафиновые микрокристаллические воски	Repsol YPF, Испания
Защитный воск Sasolwax	Микрокристаллические, парафиновые воски и их смесь	Sasol Wax GmbH, Германия
Защитный воск Negozone	Сбалансированная смесь высоко- и низкомолекулярных восков с различным содержанием нормальных и изопарафинов	Hansen & Rosenthal Wax Company, Германия

При промышленном производстве шин покровные резины содержат химические антиоксиданты в сочетании с восками, что обеспечивает максимальную защиту резин от воздействия внешних факторов. Кроме того, действие микрокристаллических восков, очевидно, объясняется тем, что они способствуют миграции химических противостарителей на поверхность резины, тем самым еще в большей степени защищая резины от атмосферного старения. Совокупность полученных данных о составе восков и их диффузионных характеристик показала, что эффективность действия озонозащитных восков отвечает ряду показателей, не входящих в нормативную документацию, но сильно влияющих на их защитное действие. К ним относятся:

- характер молекулярно-массового распределения (ММР) и положение максимума для *n*-алкановой фракции, получаемые методом высокотемпературной газовой хроматографии;

- относительное содержание в воске фракций, неспособных к выцветанию на поверхность резины при температуре эксплуатации (т. е. «балласта») [1, 5, 6].

## 4. НАПОЛНИТЕЛИ

Наполнители – твердые вещества различной химической природы при введении в каучук распределяются в объеме получаемой композиции, образуя четко выраженную границу раздела с полимерной средой.

При введении наполнителей улучшаются технологические свойства резиновых смесей, уменьшается количество вводимого каучука, что снижает себестоимость изделий. Введение наполнителей значительно улучшает физико-механические свойства резин. В зависимости от влияния на данные свойства наполнители подразделяются на активные (усиливающие) и неактивные.

Усиливающие, или активные, наполнители повышают прочность резин из некристаллизующихся каучуков и улучшают ряд других свойств резин (сопротивление раздиру, износу, условное напряжение при заданном удлинении и др.). Факторы, определяющие эффект усиления от введения наполнителя, приведены на рис. 1.

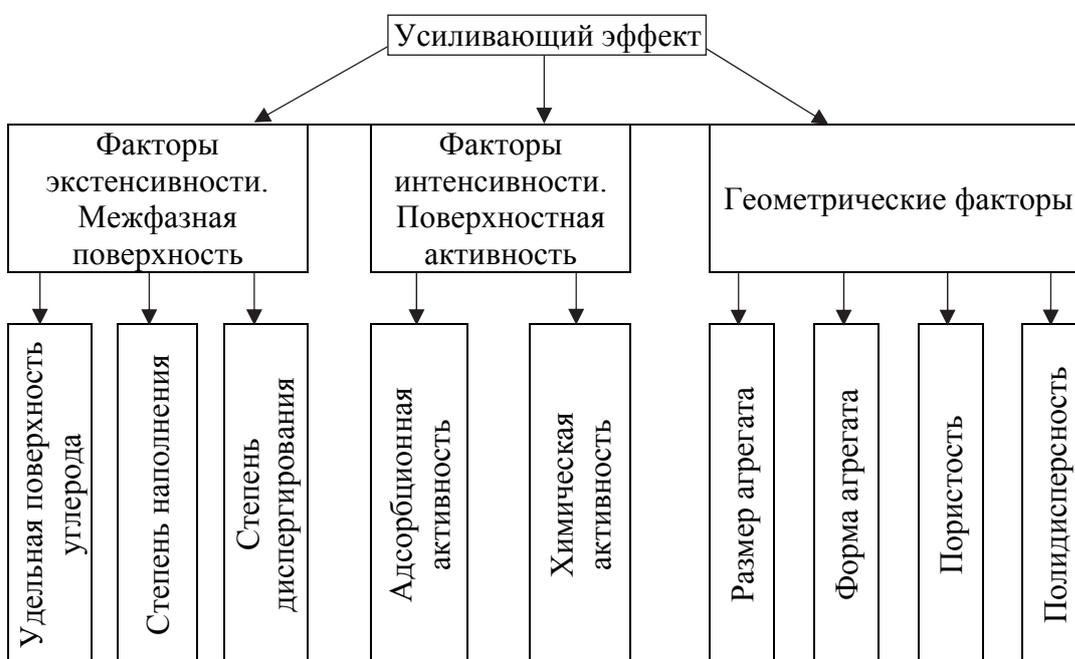


Рис. 1. Факторы, определяющие эффект усиления от введения наполнителя

Неактивные (инертные) наполнители, или разбавители, как правило, используют для снижения стоимости резиновых смесей; при этом улучшается перерабатываемость резиновых смесей, а резины приобретают ряд специфических свойств (тепло-, светостойкость и др.).

В промышленности в качестве активных (усиливающих) наполнителей применяют различные марки технического углерода, кремнекислоту (диоксид кремния) и неактивные минеральные наполнители: мел, каолин, шунгиты, тальк, слюду.

Согласно современным представлениям усиление эластомеров происходит в результате изменения структуры полимера под действием силового поля пространственной сетки технического углерода и обеспечивается за счет физического и химического взаимодействия между наполнителем и эластомером.

В процессе смешения активный наполнитель, взаимодействуя с полимером, образует связанный каучук. Установлено, что в наполненных эластомерах существуют три области молекулярной подвижности: область несвязанного каучука с подвижностью ненаполненного эластомера («мягкая» фаза) и области связанного каучука с уменьшенной («жесткая» фаза) и очень малой («окклюдирующая» фаза) подвижностью.

Доля каучука с очень малой подвижностью зависит от типа полимера и наполнителя и колеблется в зависимости от степени наполнителя от 2 до 8%.

В процессе вулканизации происходит сшивание поперечными связями многофазной структуры, образовавшейся после смешения каучука с техническим углеродом. Вулканизация протекает во всех фазах каучука, но в неравной степени, а расположение вулканизационных связей в разной степени отклоняется от статистического.

Таким образом, наполненные резины следует рассматривать как микрогетерогенную и микрогетерофазную коллоидную дисперсную систему. Наличие структурных элементов (доменов) с неодинаковыми механическими характеристиками обуславливает замедление процесса разрушения резины [6].

## 4.1. Технический углерод

Термин «технический углерод» относится к классу промышленных углеродных продуктов, где углерод находится в форме, которая не встречается в природных материалах. Это полидис-

персный порошкообразный материал черного цвета, образующийся в газовой фазе при термическом или термоокислительном разложении углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов. Техуглерод является основным усилителем резин на основе натурального и синтетических каучуков, а также используется в производстве лаков и красок, пластических масс, искусственного волокна, бумаги, в строительной и электротехнической промышленности. В настоящее время в мире производится около 10 млн т/год техуглерода, который в основном применяется в производстве шин и резинотехнических изделий [4].

Благодаря применению печных марок техуглерода стало возможным освоение новых синтетических каучуков. Ассортимент техуглерода в основном определяется резиновой промышленностью, хотя в ограниченных количествах выпускается и техуглерод специального назначения.

Высокая потребность в техуглероде объясняется прежде всего его уникальными усиливающими свойствами. Наполнение им каучуков существенно влияет на условную прочность резин при растяжении (табл. 5) и многие эксплуатационные характеристики изделия [4].

Таблица 5

**Прочность резин, полученных на основе некоторых каучуков**

Каучук	Условная прочность при растяжении, МПа	
	ненаполненный вулканизат	вулканизат, наполненный техуглеродом
Бутадиен-стирольный	3,5	24,6
Бутадиен-нитрильный	4,9	28,1
Этиленпропиленовый	3,5	21,1
Акрилатный	2,1	17,6
Бутадиеновый	5,6	21,1

Даже до вулканизации техуглерод связывается с каучуком и эту смесь невозможно полностью разделить на техуглерод и каучук при помощи растворителей.

Из большого количества применяемых в резиновых смесях ингредиентов техуглерод занимает второе место по массе после каучука. По общепринятой международной классификации техуглерод называется Carbon Black в отличие от сажи, называемой Soot, которая образуется в процессе горения как побочный загрязняющий продукт (например, сажа в отработавших газах дизелей) [4].

По степени кристалличности техуглерод занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом с турбостратической (неупорядоченно-слоевой) формой углерода. Основными структурными единицами техуглерода являются «частицы», которые ассоциируются в «агрегаты».

Частица техуглерода представляет собой недискретную преимущественно сфероидальную единицу, включающую углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности (от двумерных полициклических образований до относительно крупных графитоподобных кристаллитов). Отдельные частицы в индивидуальном виде встречаются только в термическом техуглероде наряду с агрегатами. При всех остальных способах получения частицы техуглерода всегда связаны в агрегаты.

Агрегат техуглерода представляет собой дискретную жесткую коллоидную единицу гроздевидной формы, состоящую из полидисперсных частиц, соединенных химическими (валентными) связями. Они обеспечивают высокую прочность первичных агрегатов, которые являются наименьшей диспергируемой единицей техуглерода, содержащей от нескольких десятков до нескольких сотен сросшихся частиц. Размер и форма агрегатов так же, как и размеры частиц, являются главными параметрами, обуславливающими свойства техуглерода как усиливающего наполнителя и пигмента. Частицы внутри каждого отдельного агрегата незначительно различаются по размерам [4].

Первичные агрегаты технического углерода в зависимости от их формы разделяются на следующие типы: сфероидальные (тип 1); эллипсоидальные (тип 2); линейные, или цепочечные (тип 3); разветвленные, или гроздевидные (тип 4) [10].

Частицы в агрегате связаны непрерывной цепочечной структурой в единую матрицу. Совокупность нескольких агрегатов, удерживаемых вместе физическими силами, представляет собой «агломерат», который может быть легко разрушен на более мелкие агломераты или даже на отдельные агрегаты при приложении определенных усилий (например, в процессе смешения техуглерода с каучуком) [4].

#### **4.1.1. Основные свойства технического углерода**

**Плотность.** Для придания товарным маркам техуглерода транспортабельных свойств и организации автоматической дозировки

ингредиентов их гранулируют, после чего насыпная плотность может увеличиться до 10 раз. Применительно к техуглероду различают рентгеновскую плотность кристаллитов, которая изменяется в пределах 2070–2110 кг/м<sup>3</sup>; пикнометрическую плотность частиц (измеренную в этаноле), которая рассматривается как система беспорядочно упакованных кристаллитов, связанных химическими силами (1706–1900 кг/м<sup>3</sup>), насыпную плотность техуглерода как материала пылящего или частично уплотненного (57–285 кг/м<sup>3</sup>) и гранулированного (310–450 кг/м<sup>3</sup>). Величина, обратная насыпной плотности, называется насыпным объемом или объемным числом. Помимо степени уплотнения насыпная плотность и объем зависят от размеров первичных агрегатов: их увеличение вызывает уменьшение насыпной плотности и увеличение объемного числа. Поэтому эти показатели в отличие от рентгеновской и пикнометрической плотностей могут служить только относительными характеристиками плотности, оценивающими потребительские свойства техуглерода в системах дозирования и транспорта.

**Элементный состав.** Химический состав техуглерода колеблется в зависимости от технологии получения и типа используемого сырья. Основными элементами углеродных частиц являются углерод, водород и кислород. Обычные печные техуглероды товарных марок, не подвергавшиеся специальной обработке, содержат 95–99,5% мас. углерода, 0,2–1,3% мас. водорода и менее 0,2–0,5% мас. кислорода. Элементный состав некоторых типов техуглерода приведен в табл. 6 [4].

Таблица 6

Элементный состав техуглерода

Марка техуглерода	Содержание, % мас.					pH
	С	Н	О	S	Минеральных веществ	
S301	94,84	0,88	4,25	0,01	0,02	3,5
N330	97,97	0,46	0,75	0,52	0,30	8,5
N539	98,44	0,35	0,40	0,65	0,16	9,5
N762	98,72	0,35	0,30	0,23	0,40	9,5
N990	99,30	0,45	0,08	0,02	0,15	7,5

В техуглероде может содержаться 0,1–1,1% мас. серы, 0–0,7% мас. азота и хлора, а также менее 0,5% мас. минеральных примесей. Водород и сера связаны главным образом с неорганизован-

ным углеродом и краевыми углеродными атомами кристаллитов. Эти элементы распределены, хотя и неравномерно, по всему объему частицы, так как переходят в техуглерод из сырья. Кислород и минеральные компоненты содержатся преимущественно в поверхностном слое техуглерода. Кислород и водород входят в состав различных функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, хинонных и др.) поверхностного слоя частиц (рис. 2). Наличие карбоксильных групп снижает pH водной суспензии техуглерода и приводит к замедлению вулканизации резиновых смесей [4].

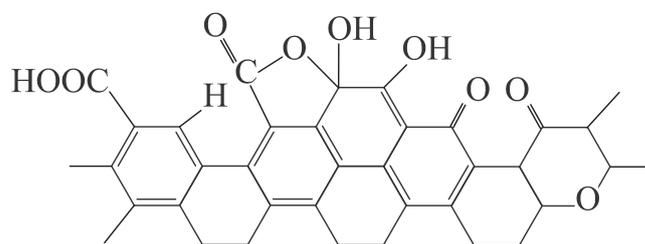


Рис. 2. Схематический фрагмент структуры поверхности техуглерода

Содержание кислорода увеличивается с ростом дисперсности наполнителя. Водород связан главным образом с неорганизованным (аморфным) углеродом, а также с краевыми углеродными атомами кристаллитов. Водород и сера равномерно распределены по всему объему углеродных частиц. Активный водород может содержаться в поверхностных фенольных группах. Кислород и минеральные вещества содержатся преимущественно в поверхностном слое (рис. 2) [10].

Минеральные примеси попадают в основном из промышленной воды, используемой для охлаждения высокотемпературного сажегазового аэрозоля в реакторах.

Техуглерод товарных марок может содержать 88–99% мас. углерода в зависимости от способа производства и применяемого сырья. Водород и кислород можно удалить из техуглерода в виде летучих веществ нагреванием до 1000°C в отсутствие кислорода: при этом водород выделяется в виде молекулярного водорода, а кислород в виде оксидов. Кроме того, в техуглероде обнаружена широкая гамма различных элементов, источниками которых являются исходное сырье, охлаждающая вода и присадки. Эти

элементы в основном располагаются в виде различных радикалов и соединений в поверхностном слое техуглерода.

**Размеры частиц техуглерода и их распределение по размерам.** Размеры частиц техуглерода, их распределение по размерам, форма и размер агрегатов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими его применение. Размер сфероидальных частиц оценивают по их диаметру, колеблющемуся (в зависимости от условий получения различных марок) в пределах десятков и сотен нанометров. Уменьшение размеров частиц (повышение дисперсности продукта) способствует увеличению его усиливающей способности в резинах благодаря увеличению поверхности контакта углерода с полимером. Технология процессов производства техуглерода не позволяет получать строго однородный по размерам частиц продукт. Он представляет собой как бы смесь продуктов различной дисперсности. Полидисперсность характеризуется распределением частиц по размерам: чем шире кривая распределения, тем менее однороден продукт. В производственной практике обычно оценивают удельную поверхность по адсорбции определенных молекул на поверхности техуглерода. К морфологическим свойствам относится и пористость техуглерода, которая может оцениваться как отношение поверхности по адсорбции азота или йодного числа к удельной внешней поверхности (ранее подобный показатель назывался шероховатостью).

Размер и форма первичных агрегатов определяют важнейшее свойство техуглерода – структурность, а характеристика неправильности формы и отклонение от сферы агрегатов техуглерода – его структуру. Высокоструктурный техуглерод имеет более сложную форму первичных агрегатов. Способность техуглерода поглощать жидкости связана с формой агрегатов. Агрегаты с открытой и разветвленной структурой абсорбируют больше связующего вещества как своими внутренними пустотами, так и пустотами между агрегатами. Количественной мерой структурности техуглерода является его способность абсорбировать дибутилфталат. Чем выше абсорбция на единицу массы техуглерода, тем более разветвлен агрегат. По другому варианту перед определением абсорбции дибутилфталата образец техуглерода подвергается сжатию в цилиндре при давлении 165 МПа. Если первый метод дает интегральную характеристику структурности с учетом первичной (химические связи) и вторичной (физические связи) структур, то

второй метод позволяет оценить только первичные структуры, сохраняющиеся после смешения с эластомером.

По современным представлениям частицы дисперсного техуглерода можно отнести к наночастицам – классу частиц с размерами от 1 до 100 нм. От размера частиц в значительной степени зависит усиливающее действие техуглерода в эластомерах, его красящая способность в лакокрасочных материалах и защитное действие от ультрафиолетового излучения в пластмассах. Чем меньше средний диаметр частицы, тем сильнее проявляются все перечисленные эффекты, тем большими усиливающими свойствами обладает техуглерод. Чем однороднее техуглерод по размерам частиц, тем лучшими усиливающими свойствами он обладает. Техуглерод одной марки с одинаковым средним диаметром частиц в зависимости от технологии его получения может иметь различное распределение частиц по размерам.

Как любой полидисперсный материал техуглерод характеризуют по удельной поверхности, которая геометрически связана с размером частиц соотношением

$$S = \frac{6000}{p \cdot d},$$

где  $S$  – удельная геометрическая площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г; 6000 – число, которое выводится при расчете шаровой поверхности частицы;  $p$  – плотность техуглерода, г/см<sup>3</sup>;  $d$  – средний диаметр частиц, нм.

Наиболее точным методом определения удельной поверхности является метод, основанный на адсорбции азота, нейтрального по отношению к химическим группам, находящимся на поверхности техуглерода. Молекулы азота достаточно малы, поэтому при наличии пор на поверхности техуглерода они проникают в них, и удельная поверхность частиц техуглерода получается выше измеренной по электронному микроскопу [4, 11].

Наиболее распространенным методом определения удельной поверхности техуглерода является метод адсорбции йода (йодное число). Несмотря на ряд недостатков, его широко используют для характеристики печного техуглерода серийных марок в процессе его производства, так как метод прост и непродолжителен. Он заключается в смешивании пробы техуглерода с определенным объемом стандартного раствора йода. Молекулы йода адсорбируются

на доступных участках поверхности, покрывая ее мономолекулярным слоем. Неадсорбированный избыток йода титруется раствором тиосульфата натрия. По остатку йода судят об адсорбции и рассчитывают удельную поверхность.

Для объективной оценки внешней удельной поверхности техуглерода широко применяется метод ее определения по адсорбции цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) – так называемый метод ЦТАБ. Это объясняется тем, что молекулы ЦТАБ имеют большие размеры, не проникают в поры частиц и не реагируют с кислородсодержащими группами, находящимися на поверхности техуглерода. Принято считать, что ЦТАБ с достаточной точностью характеризует поверхность техуглерода, доступную для молекул каучука.

В научных исследованиях для изучения частиц и агрегатов используют метод электронной микроскопии (SEM), дающий возможность визуальной оценки как дисперсности, так и структурности.

**Структурность.** Для характеристики степени разветвленности агрегатов техуглерода используют термин «структурность». Чем больше частиц техуглерода в агрегате и чем больше степень их разветвления, тем выше структурность техуглерода, которую оценивают по объему пустот в агрегатах.

Основным методом определения структурности является абсорбция дибутилфталата (ДБФ) с использованием абсортометра. По этому методу техуглерод условно разделяют следующим образом:

- высокоструктурный – более 100 мл/100 г техуглерода;
- средней структурности – 80–100 мл/100 г техуглерода;
- низкой структурности – менее 80 мл/100 г техуглерода.

В прибор равномерно подается ДБФ. По мере насыщения образца абсорбентом увеличивается вязкость смеси, которая переходит в полупластичное состояние. Возросшая вязкость передается системе, фиксирующей крутящий момент абсортометра. Как только вязкость смеси достигает заданного уровня, отключаются одновременно абсортометр и бюретка с ДБФ. Объем израсходованного ДБФ на единицу массы техуглерода является показателем абсорбции. Чем большее количество ДБФ абсорбирует образец, тем выше структурность техуглерода.

При одинаковой удельной поверхности различных образцов техуглерода размер агрегата тем больше, чем выше абсорбция

ДБФ. Однако сравнение размеров агрегатов с различной удельной поверхностью по абсорбции ДБФ не корректно, так как размер агрегата находится в прямой зависимости от размера частиц (табл. 7). По этой причине размер агрегата техуглерода N774 с абсорбцией ДБФ 72 мл/100 г в 2,43 раза превышает средний размер агрегата техуглерода N234 с абсорбцией ДБФ 125 мл/100 г.

Таблица 7

**Морфологические характеристики техуглерода различных марок**

Марка техуглерода (ASTM)	Размер частиц $D_{ср}$ , нм	Размер агрегатов $D_{агр}$ , нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
N110	27	93	143
N220	32	103	117
N234	31	109	120
N326	41	108	94
N330	46	146	80
N339	39	122	96
N351	50	159	75
N375	36	106	105
N550	93	240	41
N660	109	252	34
N774	124	265	30
N990	403	593	9

Высокоструктурный техуглерод лучше и быстрее распределяется в каучуке, смеси лучше шприцуются, вулканизаты имеют высокие модуль и сопротивление истиранию. Техуглерод с высокой удельной поверхностью и низкой структурностью обладает повышенной окрашивающей способностью. В зависимости от требований к изделиям, которые изготавливают с использованием техуглерода, применяют техуглерод с различной структурностью.

Техуглерод с одинаковыми значениями удельной поверхности и абсорбции ДБФ может иметь различное распределение агрегатов по размерам. Техуглерод с узким распределением агрегатов по размерам придает протекторным резинам лучшее сопротивление истиранию, при широком распределении улучшаются динамические свойства резин. Как правило, чем выше удельная поверхность техуглерода, тем уже кривая распределения агрегатов по размерам. Распределение агрегатов по размерам имеет такой же характер, как и распределение частиц по размерам, только кривая

распределения шире, т. е. неоднородность агрегатов больше, чем неоднородность частиц.

Агрегаты могут соединяться друг с другом за счет слабых физических и химических связей (сил Ван-дер-Ваальса, электростатических сил и др.), образуя агломераты. Эта способность образования агломератов положительно влияет на процессы улавливания и гранулирования техуглерода, однако при определении его структурности приводит к погрешности.

Сросшиеся друг с другом агрегаты занимают больший объем, чем отдельные плотно упакованные агрегаты, и показатель адсорбции ДБФ получается тем больше, чем выше степень агломерации агрегатов. Поэтому для исключения влияния агломерации техуглерода на точность определения его истинной структурности испытываемый образец подвергается предварительному четырехкратному сжатию под давлением 165 МПа, при этом агломераты разрушаются. Структурность, определенную после сжатия, называют первичной (истинной) структурностью техуглерода, разность между значениями адсорбции ДБФ до сжатия (интегральная характеристика) и после него называют вторичной структурностью техуглерода. Это определение широко используется в отечественной и зарубежной практике. На свойства резин и диспергируемость пигментного техуглерода влияет именно уровень его первичной структурности, поэтому значения ДБФ исходного (несжатого) и сжатого образца являются одной из важнейших характеристик техуглерода. Адсорбционная поверхность техуглерода, учитывающая пористость образца, оценивается методом низкотемпературной адсорбции азота.

**Красящая способность (прочность окраски).** Этот показатель зависит как от размеров частиц, так и от структурности техуглерода. При фиксированном значении среднего размера частиц техуглерода он позволяет судить о степени их неоднородности. Чем выше его значение при прочих равных условиях, тем более однородны частицы по размерам. Кроме того, красящая способность при близких значениях структурности и дисперсности техуглерода характеризует доступность поверхности агрегатов для взаимодействия с молекулами каучука. Большие значения этого показателя имеют улучшенные продукты.

**Усиливающие свойства.** Проявляются в повышении сопротивления резин действию механических напряжений. Принято

считать, что усиливающий эффект техуглерода позволяет повысить прочность и износостойкость резин и, в конечном итоге, увеличить срок службы резиновых изделий. Усиливающее действие техуглерода проявляется в максимальной степени в вулканизатах, поскольку после вулканизации техуглерод становится частью структурной сетки резины, воспринимающей нагрузку. Эти свойства определяются главным образом площадью и энергией поверхности агрегатов и частиц техуглерода, первичной структурой и химическим составом поверхностного слоя. Высокодисперсный техуглерод при введении в резиновую смесь образует более развитую поверхность контакта с каучуком, чем техуглерод с крупными частицами. Удельная энергия поверхности у высокодисперсного техуглерода также выше. Поэтому усиливающие свойства техуглерода возрастают с увеличением дисперсности и придают вулканизатам повышенную прочность при растяжении и раздире, высокую износостойкость. Однако высокодисперсный техуглерод хуже распределяется в каучуках, чем низкодисперсный, и затрудняет обработку резиновых смесей, повышая их вязкость.

Максимальный усиливающий эффект может быть достигнут при качественном диспергировании техуглерода в каучуке. Для получения необходимой степени диспергирования прочность гранул техуглерода необходимо уменьшать, но в то же время они должны сохранять достаточную прочность для обеспечения транспортабельных свойств (особенно при большой удаленности потребителя). Разрушенные гранулы (пыль, фракция гранул менее 0,125 мм) вводятся в каучук медленнее. В зависимости от типа каучука допустимая прочность гранул должна быть различной. Так, для мягкого бутилкаучука максимальная прочность единичной гранулы не должна превышать 55 г, в то время как для твердого бутадиен-стирольного каучука прочность индивидуальной гранулы может составлять 100 г, а для тройного этиленпропиленового каучука средней жесткости максимальная прочность должна равняться 70 г. Прочность гранул в значительной степени определяет массовую прочность и степень истирания гранул. Прочность гранул определяется автоматическим анализатором гранул карусельного типа (Concarb Titan Pellet Tester).

Техуглерод с повышенной первичной структурностью (высоким значением показателя абсорбции дибутилфталата) значительно лучше распределяется в каучуках, улучшает обрабатываемость

смесей на оборудовании, уменьшает их усадку. Он придает вулканизатам повышенные модуль, твердость и гистерезисные потери. Природа используемого каучука существенно влияет на выбор техуглерода. Важное значение имеет также его способность придавать резиновым смесям приемлемые технологические свойства, что достигается применением композиций техуглерода с различными свойствами (с разной дисперсностью и структурностью), а также созданием бимодального техуглерода, с двумя максимумами на кривой распределения частиц по размерам.

***pH водной суспензии.*** Комплексную оценку химического состава поверхностного слоя техуглерода дает pH водной суспензии. Так, техуглерод с pH более 7 ускоряет вулканизацию, с меньшим значением, наоборот, замедляет. Это свойство является следствием таких факторов, как наличие на поверхности техуглерода свободных радикалов, активных функциональных групп. Техуглерод является катализатором ряда химических процессов (например, полимеризации, реакции сшивания при вулканизации) и существенно влияет на окисляемость и устойчивость резин к старению. Каталитическая активность техуглерода обусловлена главным образом величиной и природой поверхности частиц. Из этого следует, что влияние природы поверхности техуглерода на химические процессы проявляется как при изготовлении, так и при эксплуатации резин [4].

#### **4.1.2. Показатели перерабатываемости каучуков**

Основные структурно-дисперсные параметры и показатели межфазного взаимодействия резин с усиливающими наполнителями, определяющие весь комплекс их потребительских свойств, формируются в процессах изготовления и переработки резиновых смесей. Различают следующие стадии процесса смешения каучуков с наполнителями:

- внедрение и смачивание наполнителя каучуком;
- диспергирование наполнителя;
- гомогенизацию или простое смешение.

В резиносмесителях имеются соответствующие геометрические зоны для реализации указанных стадий процесса. На стадии внедрения и смачивания наполнителей в зависимости от свойств каучуков и температурно-временных условий процесса возможна реализация двух крайних механизмов: дробления и ламинарного. При механизме дробления под действием напряжений сдвига про-

исходит когезионное разрушение каучуков, уплотнение наполнителя, перемешивание крошкообразного каучука с наполнителем с последующим компактированием смеси в монолитную массу под влиянием прессующего давления и роста температуры. Ламинарный механизм включает большие деформации каучука с последующей релаксацией с захватом раздробленных и уплотненных гранул наполнителя. Следующая стадия процесса смешения – диспергирование – разрушение агломератов наполнителя вплоть до его первичных агрегатов происходит под действием напряжений сдвига, передаваемых агломератам наполнителя через среду эластомера.

Промышленные каучуки общего назначения в зависимости от преобладающего механизма реализации важнейших стадий процесса смешения в смесителях периодического действия – стадий внедрения и диспергирования наполнителя – можно условно разделить на две группы [12].

Для первой группы каучуков, к которой относятся бутадиенстирольные каучуки и полибутадиены, стадия внедрения наполнителя реализуется преимущественно по механизму дробления. Стадия внедрения реализуется сравнительно быстро, а лимитирующей, т. е. самой длительной и энергоемкой стадией процесса смешения для этих каучуков, является стадия диспергирования наполнителей.

Для второй группы каучуков, к которой относятся СКИ, НК и полимеры, способные к большим деформациям без когезионного разрушения, стадия внедрения реализуется преимущественно по ламинарному механизму. Высокие прессующие давления, характерные для этого механизма смешения, сопровождаются интенсивным уплотнением наполнителя и его дезагломерацией. В ходе процесса смешения создаются благоприятные условия для взаимодействия каучука с наполнителем с образованием межфазных связей, способствующих диспергированию наполнителя в каучуке. Отличительными особенностями процесса смешения этих каучуков с техническим углеродом являются следующие:

- степень диспергирования наполнителя в локальных участках резиновых смесей незначительно зависит от времени смешения;
- процесс внедрения наполнителя сопровождается образованием связанного каучука, содержание которого проявляет тенденцию к снижению из-за интенсивных процессов деструкции полимера;

– «свободный» технический углерод, содержание которого закономерно уменьшается в ходе процесса смешения, наблюдается в резиновых смесях практически до полного завершения процесса их изготовления.

Лимитирующей стадией процесса для этих каучуков является стадия внедрения наполнителя [10].

## 4.2. Кремнекислотные наполнители (ККН)

По способу производства различают два основных типа кремнекислотных наполнителей – пирогенный и осажденный [3, 10].

Пирогенный кремнекислотный наполнитель получают путем взаимодействия тетраоксида кремния с водой при высоких температурах. Непосредственно после реакции полученный продукт осаждается, отмывается водой и сушится. В результате получают очень активный, чистый (содержание  $\text{SiO}_2 > 99\%$ ), тонкодисперсный, с размерами частиц 7–15 нм и в основном сферической формы, с минимальным содержанием влаги (менее 1%) кремнекислотный наполнитель. Из-за высокой дисперсности этот наполнитель крайне трудно диспергируется в резиновых смесях, характеризуется высокой стоимостью и применяется в основном в резинах на основе силиконовых каучуков. Кремнекислотные наполнители в зависимости от удельной поверхности (ISO 5794-1) классифицируются на 6 категорий:

- А ( $S_{\text{уд}} > 191 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- В ( $S_{\text{уд}} = 161\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- С ( $S_{\text{уд}} = 136\text{--}160 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- D ( $S_{\text{уд}} = 106\text{--}135 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- E ( $S_{\text{уд}} = 71\text{--}105 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- F ( $S_{\text{уд}} < 70 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Кремнекислотные наполнители, представленные на мировом рынке, распределяются по четырем классам активности:

- HS 100 (активные, усиливающие);
- HS 200 (среднеусиливающие);
- HS 300 (полуактивные);
- HS 400 (малоактивные).

Дополнительно различают стандартные усиливающие марки ККН (CV) и марки с улучшенной диспергируемостью (HD).

Осажденный диоксид кремния, получаемый при химической реакции между силикатом натрия (жидкое стекло) и кислотой, является одним из наиболее распространенных усиливающих наполнителей резин на основе каучуков общего назначения. Как и в случае технического углерода, наименьшей дисперсной единицей ККН являются первичные агрегаты, состоящие из первичных частиц сферической формы, соединенных между собой прочными силоксановыми связями. Размеры первичных частиц ККН в зависимости от показателей удельной поверхности варьируются в диапазоне 10–50 нм, а первичных агрегатов – 50–500 нм. Для активных, усиливающих марок ККН (категория В,  $S_{уд} = 161–190 \text{ м}^2/\text{г}$  по классификации ISO 5794-1) размеры первичных частиц составляют 10–20 нм, а размеры первичных агрегатов менее 100 нм. При сравнении структурно-дисперсных параметров первичных агрегатов ККН и технического углерода необходимо иметь в виду, что ККН имеют бóльшую плотность ( $\sim 2200 \text{ кг/м}^3$ ), чем технический углерод ( $\sim 1806 \text{ кг/м}^3$ ), поскольку при одинаковой площади поверхности чем выше плотность, тем меньше размер частиц.

Варьируя параметры процесса производства ККН (величину рН, температуру, концентрацию реагентов и скорость их дозирования, интенсивность смешения и продолжительность реакции, продолжительность сушки и др.), можно направленно изменять структуру и свойства наполнителя (площадь поверхности, размер частиц и распределение их по размерам, структурность и способность к диспергируемости при производстве резиновых смесей (HD), концентрацию силанольных групп, определяющих химическую активность поверхности) (табл. 8–9) [3, 10].

Таблица 8

**Влияние условий процесса  
на свойства кремнекислотных наполнителей**

Условия осаждения	Продолжительность сушки	Диспергируемость наполнителя	Тип продукта
Высокий рН	Длительная	Плохая	Обычный (CV)
Низкий рН	Длительная	Средняя	Полу-HD
Высокий рН	Быстрая	Хорошая	HD
Оптимизированное осаждение	Быстрая	Отличная	HD

Таблица 9

**Влияние типа кремнекислотного наполнителя  
на степень диспергирования и износостойкость протекторных резин**

Тип кремнекислотного наполнителя	Степень диспергирования, %	Индекс износостойкости
Стандартный (CV)	73	101
Полу-HD	86	105
HD	97	122

**4.2.1. Особенности смешения кремнекислотных наполнителей с неполярными каучуками**

В отличие от технического углерода кремнекислотные наполнители являются гидрофильными аморфными материалами, на поверхности которых равномерно распределены силоксановые ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) ( $\sim 80\%$ ) и силанольные ( $\sim 20\%$ ) группы, которые, в свою очередь, разделяются на свободные ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-\text{Si}-$ ), вицинальные или сдвоенные ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-\text{Si}-$ ) и геминальные ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}-$ ) группы (рис. 3) [10].

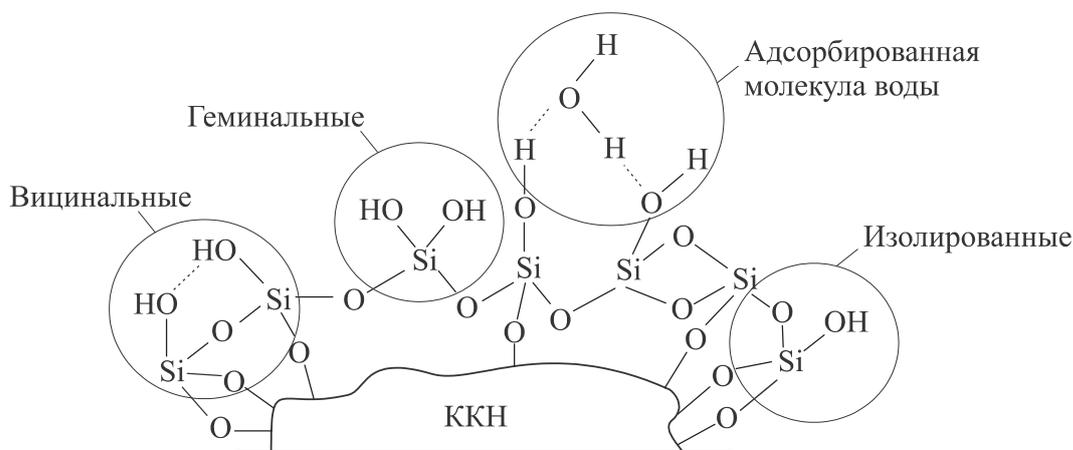


Рис. 3. Поверхность частиц ККН,  
гидратированная адсорбционно-связанными молекулами воды

На долю наиболее реакционноспособных свободных и геминальных групп приходится  $\sim 80\%$  от общего количества силанольных групп. Концентрация силанольных групп на поверхности кремнекислотных наполнителей может варьироваться в зависимости от технологии производства и составляет 5–8 групп  $\text{SiOH}$  на  $1 \text{ nm}^2$ . Кремнекислотные наполнители содержат в своем составе до

5–7% воды, связанной с поверхностью наполнителя водородными связями. Адсорбционно-связанная вода играет важную роль в формировании поверхностных свойств ККН [10].

Изолированные и геминальные силанольные группы ККН, легко вступают в химические реакции. Каплинг-реакции – это реакции образования ковалентных межфазных связей в резинах с усиливающими наполнителями. Каплинг-агенты – бифункциональные соединения, обеспечивающие образование ковалентных межфазных связей в резинах с усиливающими наполнителями, в которых одна из функциональных групп обеспечивает взаимодействие с функциональными группами усиливающих наполнителей на стадиях изготовления резиновых смесей, другая функциональная группа обеспечивает взаимодействие с каучуком на стадиях вулканизации.

Известно [3, 10], что поверхностные связи (Si–O–C) легко гидролизуются в отличие от силоксановых связей (Si–O–Si), поэтому выбор функциональных групп каплинг-агентов, обеспечивающих взаимодействие с силанольными группами ККН, практически ограничивается алкоксильными группами (RO)<sub>3</sub>Si. Для образования межфазных ковалентных связей применяются бифункциональные органосиланы (БФС) – (RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X. Функциональная группа (RO)<sub>3</sub> органосилана обеспечивает взаимодействие с силанольными группами ККН с образованием устойчивых к гидролизу ковалентных силоксановых связей (Si–O–Si) на стадии изготовления резиновых смесей, а другая функциональная группа (X) обеспечивает взаимодействие с каучуком в процессах серной вулканизации. С использованием трихлорсилана в качестве исходного компонента было синтезировано более 100 различных органосиланов, в частности коммерческий продукт фирмы «Дегусса» бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT, или Si 69, или ТЭСПТ), получивший в дальнейшем достаточно широкое применение при производстве резин с ККН [10].

Скорость реакции силанизации органосиланов зависит от размера алкоксильной группы, уменьшаясь в следующем ряду [10]:



В процессе изготовления резиновых смесей триэтоксисилильные группы Si 69 реагируют с силанольными группами кремнекислотных наполнителей с образованием стабильной силоксановой

связи, а при вулканизации резин тетрасульфидные группы взаимодействуют с каучуком, обеспечивая тем самым прочную химическую связь поверхности наполнителя с каучуковой матрицей. Процесс взаимодействия TESPT с ККН протекает в два этапа. На первом этапе этоксильная группа TESPT реагирует очень быстро с изолированными и геминальными силанольными группами на поверхности наполнителя, концентрация которых составляет 85 и 15% соответственно. Реакция силанизации может протекать непосредственно при взаимодействии этоксильной группы органосилана с силанольной группой SiOH или после гидролиза этоксильной группы. По завершении реакции силанизации одна или две этоксильные группы TESPT остаются свободными. На втором этапе свободные этоксильные группы могут гидролизироваться с образованием сетки силоксановых связей между отдельными молекулами TESPT, химически связанными с поверхностью кремнекислотного наполнителя.

В зависимости от температуры и продолжительности процесса изготовления и переработки резиновых смесей полисульфидная группа в TESPT может претерпевать диспропорционирование, превращаясь в смесь полисульфидов с возможным числом атомов серы от 2 до 8. При проведении силанизации кремнекислотных наполнителей *in situ* на эффективность процесса оказывают влияние скорость и степень диспергирования наполнителя. Это в свою очередь определяется условиями процесса смешения, типом каучука и другими рецептурно-технологическими факторами. Среди каучуков общего назначения степень диспергирования кремнекислотных наполнителей увеличивается в следующем ряду [10]:

полибутадиеновые (ПБ) < полиизопреновые (ПИ и НК) <  
< растворные бутадиен-стирольные каучуки (р-БСК) <  
< эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки (э-БСК)

Степень диспергирования улучшается при увеличении содержания стирола в бутадиен-стирольных каучуках и не зависит от содержания винильных групп в бутадиен-стирольных и бутадиеновых каучуках. Вторая функциональная группа TESPT – тетрасульфидная – способна при соответствующих температурно-временных условиях к взаимодействию с каучуком. Температура начала активного взаимодействия тетрасульфидной группы TESPT с каучуком возрастает в следующем ряду:

ПБ – 135°C, БСК – 140°C, ПИ, НК – 155°C.

Тетрасульфидная группа TESPT при взаимодействии с каучуком образует преимущественно поли- и дисульфидные связи [10].

Снижение излишней реакционной способности по отношению к каучуку в определенной степени достигается при переходе от полисульфидных органосиланов к дисульфидным, таким как *бис*-(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид (ТЭСПД). При использовании дисульфидного органосилана взамен Si 69 требуется соответствующая корректировка состава вулканизирующей группы.

Проблема реагломерации (флокуляции) наполнителя в процессах хранения резиновых смесей решается путем комбинирования ТЭСПТ и ТЭСПД с монофункциональными органосиланами или со специальными технологически активными добавками, физически блокирующими оставшиеся свободными после силанизации функциональные группы на поверхности наполнителя. Для своевременного удаления (связывания) продуктов реакции силанизации и снижения опасности образования пор в резинах предложен ряд специальных продуктов, например тетраборат калия [13].

Поли- и дисульфидные *бис*-(триэтоксисиланы) являются весьма эффективными каплинг-агентами в резиновых смесях с кремнекислотными наполнителями, но им помимо высокой стоимости присущи два основных недостатка:

– из-за недостаточной термической устойчивости полисульфидной группы для эффективного прохождения процесса силанизации предъявляются весьма жесткие требования к температурно-временным условиям технологического процесса изготовления резиновых смесей, приводящие к значительному увеличению энергозатрат на процесс и часто требующие применения специального оборудования;

– в процессе силанизации выделяется весьма высокое количество летучих органических соединений – до 4 г-молей этанола на 1 г-моль органосилана, которые необходимо не только удалять из сферы реакции, поскольку силанизация является обратимой реакцией, но и предусмотреть специальную очистку воздуха в рабочей зоне оборудования.

С целью оптимизации процессов силанизации кремнекислотных наполнителей и взаимодействия органосиланов с каучуком, а также снижения выделения летучих органических продуктов разрабатываются новые каплинг-агенты, лишенные отмеченных выше недостатков, присущих ТЭСПТ и ТЭСПД [3, 10]. В табл. 10

приведены некоторые основные области применения органосиланов и продуктов на их основе [3].

Таблица 10

**Основные области применения органосиланов  
и продуктов на их основе**

Органосилан	Области применения
1	2
Si 75	Дисульфидный силан обеспечивает получение хороших динамических свойств, низких значений остаточной деформации сжатия и высокой устойчивости против истирания в смесях со светлыми наполнителями, менее чувствителен к температуре смешивания и переработки
X 230-S	Бифункциональный силан для применения в галогенизированных полимерах с кремнекислотными и силикатными наполнителями при использовании вулканизирующей системы оксид металла – тиурам, обеспечивает улучшение таких свойств, как обрабатываемость, модуль растяжения, устойчивость против истирания, эластичность и деформация сжатия
X 75-S	Дисульфидный силан для улучшения динамических свойств, показателей остаточной деформации сжатия и устойчивости против истирания в смесях с кремнекислотными и силикатными наполнителями; менее чувствителен к температуре смешивания и переработки
VP Si 208	Монофункциональный силан для модификации поверхности кремнекислотных наполнителей и снижения вязкости смесей, а также для улучшения обрабатываемости резиновых смесей
Si 69	Силан общего применения для получения хороших динамических свойств, низких значений остаточной деформации сжатия и высокой устойчивости против истирания в смесях со светлыми наполнителями
VP Si 203	Монофункциональный силан для модификации поверхности кремнекислотных наполнителей и снижения вязкости смесей, а также для улучшения обрабатываемости резиновых смесей
Si 230	Бифункциональный силан для применения в галогенизированных полимерах со светлыми наполнителями при использовании вулканизирующей системы оксид металла – тиурам для улучшения таких свойств, как обрабатываемость, модуль растяжения, устойчивость против истирания, эластичность и деформация сжатия
Si 264	Моносulfидный силан для получения высокой устойчивости против истирания смесей, содержащих кремнекислотный наполнитель. Si 264 по сравнению с VP Si 163 более безопасен при переработке

Окончание табл. 10

1	2
X 50-S	Силан общего применения для получения хороших динамических свойств, низких значений остаточной деформации сжатия и высокой устойчивости против истирания в смесях с кремнекислотными и силикатными наполнителями
VP Si 163	Меркаптосилан для улучшения износостойкости и показателей остаточной деформации сжатия в смесях со светлыми наполнителями. При высокой дозировке необходимо следить за тем, чтобы смесь при изготовлении или последующей переработке не подвулканизовывалась
Si 266	Дисульфидный силан для получения хороших динамических свойств, низких значений остаточной деформации сжатия и высокой устойчивости против истирания в смесях со светлыми наполнителями, менее чувствителен к температуре смешивания и переработки
VP Si 123	Метакрилоксисилан для применения в резиновых смесях со светлыми наполнителями и в смесях с перекисной вулканизацией для улучшения обрабатываемости смеси, а также оптимизации модуля растяжения, устойчивости против истирания и остаточной деформации сжатия
VP Si 216	Монофункциональный силан для модификации поверхности кремнекислотных наполнителей и снижения вязкости смеси, а также оптимизации модуля растяжения, устойчивости против истирания и снижения остаточной деформации сжатия
VP Si 225	Бифункциональный силан для применения в резиновых смесях со светлыми наполнителями с перекисной вулканизацией для улучшения обрабатываемости смеси, а также оптимизации модуля растяжения, устойчивости против истирания и остаточной деформации сжатия
VP Si 251	Аминосилан для модифицирования и функционализации поверхности кремнекислотных наполнителей для дальнейших реакций во время вулканизации
X 266-S	Дисульфидный силан обеспечивает получение хороших динамических свойств, низких значений остаточной деформации сжатия и высокой устойчивости против истирания в смесях со светлыми наполнителями, менее чувствителен к температурам смешивания и переработки

#### 4.2.2. Применение кремнекислотных наполнителей

В промышленности РТИ белые сажи применяют в качестве основного усиливающего наполнителя при производстве светлых и цветных резин, а также для повышения адгезии резин к металлу и синтетическим тканям (5–15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука).

В резинах на основе силоксановых каучуков белая сажа улучшает механические характеристики, повышает теплостойкость и огнестойкость. В резинах на основе полярных хлоропреновых, бутадиен-нитрильных и фторкаучуков белая сажа по усиливающим свойствам равноценна техуглероду, превосходит его по влиянию на маслостойкость и теплостойкость и придает высокое сопротивление скольжению.

В шинной промышленности осажденные кремнекислотные наполнители без промотирующего силанового агента используются в достаточно широком ассортименте шин в дозировке 15–20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Наиболее важной областью использования белых саж являются каркасные и брекерные резины, в которых за счет их введения достигается повышение и стабилизация уровня адгезионных характеристик, особенно с металлокордом.

В резинах для боковин введение белых саж позволяет повысить уровень динамической выносливости, сопротивление механическим повреждениям и прочность связи с каркасом.

В резинах для протектора зимних легковых шин белые сажи способствуют сохранению при низких температурах высокой эластичности, усилению сцепления с мокрой и обледенелой дорогой и снижению потерь на качение.

Особенно быстрое развитие применения осажденных кремнекислотных наполнителей в шинах связано с разработкой промотирующего агента TESPT (*бис*-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид) и концепцией «зеленой» шины.

Использование системы белая сажа (силика, кремнекислотный наполнитель, коллоидная кремнекислота, кремнезем) – силан позволяет получить несовместимые ранее характеристики шин – низкое сопротивление качению и высокое сцепление с мокрым дорожным покрытием при сохранении сопротивления истиранию. В настоящее время за рубежом данная система активно вытесняет техуглерод в широком ассортименте шин. Этому способствует разработка HDS-силики. Одной из последних была разработана HDS-силика с повышенной реакционной способностью поверхности (HDRS-тип). Силики HDS-типа применяют также в производстве РТИ, например конвейерных лент, ремней и других изделий [4].

Сравнительный анализ преимуществ и недостатков технического углерода и системы кремнезем – органосилан приведен в табл. 11 [6].

Таблица 11

**Сравнение преимуществ и недостатков техуглерода  
и системы кремнезем – органосилан**

Техуглерод	Кремнезем – органосилан
<b>Преимущества</b>	
Простая технология применения Широкий ассортимент марок техуглерода различной дисперсности и структурности Обширный практический опыт работы с наполненными техуглеродом резинами Отличная износостойкость даже в жестких условиях эксплуатации Высокое сцепление с сухой дорогой Гибкость в вопросах регулирования сопротивления качению	Высокое сцепление с мокрой дорогой Низкие потери при качении Хорошие зимние свойства шин Приемлемая для легковых шин износостойкость
<b>Недостатки</b>	
Слабое сцепление с мокрой дорогой и льдом Относительно высокое сопротивление качению	Трудоемкая технология применения Высокая стоимость технологии и продукта Ограниченный ассортимент продукта Ограниченная износостойкость Низкая электропроводность, приводящая к накоплению статического электричества

### 4.3. Тонкодисперсные шунгитовые порошки

В последние годы существенно возрос интерес к использованию в составе резин минеральных наполнителей, содержащих двуокись кремния в сочетании с алюмосиликатами различных металлов. Особое место среди таких наполнителей занимают тонкодисперсные шунгитовые порошки.

Основной мировой запас шунгитов сосредоточен в России (Зажогинское месторождение, Карелия, г. Петрозаводск) и в Казахстане (г. Текели).

Как показано в табл. 12, шунгитовые наполнители помимо двуокиси кремния и углерода содержат ряд металлов (главным образом, алюминий, железо, магний, калий), входящих в состав силикатов, химически устойчивых в зоне температур переработки

и вулканизации резиновых смесей и частично представленных неорганической частью [6].

Таблица 12

**Химический состав шунгитовых наполнителей**

Оксиды и элементы	Новокарбон, Карбосил, % мас.	Таурит ТФС, % мас.
SiO <sub>2</sub>	57,50	72,42
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	9,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	1,02
MgO	1,11	–
CaO	0,24	2,38
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,50
K <sub>2</sub> O	1,50	0,50
S	1,41	–
C	28,60	10,08
H <sub>2</sub> O	4,20	0,26

Согласно современным представлениям, шунгит является микрогетерогенным композиционным материалом, включающим в себя тонкодисперсные фазы углерода в скрытокристаллической графитированной форме, диоксид кремния, микроэлементы в составе силикатов и других соединений, небольшое количество органических веществ и воду. Шунгиты существуют в нескольких разновидностях, отличающихся содержанием углерода и минеральной части.

Производителями шунгитового наполнителя в России являются ООО «Карбон» (торговая марка «Новокарбон»), ООО «Экохиммаш» (торговая марка «Карбосил»), в Казахстане – ТОО «ГРК «Коксу» (торговая марка «Таурит»).

Наиболее интересными и значимыми показателями, характеризующими особенности морфологии шунгитового наполнителя, являются удельная поверхность по адсорбции азота и показатель абсорбции дибутилфталата. Причем оба указанных показателя зависят не только от способа и глубины помола, но, главным образом, от структуры самого минерала, особенности которой определяют необычные свойства шунгитовых пород.

Основным структурным элементом шунгитов являются глобулы, представляющие собой сферические или эллипсоидальные углеродные образования размером в среднем 10 нм, внутри которых было установлено наличие пустот. Кроме внутренних пустот наблю-

даются также межглобулярные пустоты (или поры). Объем закрытых пор оценивается в 95% от их общего рассеивающего объема.

При механическом воздействии в процессе помола за счет частичного разрушения глобулярной структуры и открытия ранее закрытых пор наблюдается не только увеличение удельной адсорбционной поверхности, но и структурности, о чем свидетельствует опережающий рост показателя абсорбции ДБФ. Уровень различия между этими показателями (менее 10 ед.) характеризует исходную шунгитовую породу как высокопористую, но с порами меньшего размера, недоступными молекулам каучука.

В целом, независимо от типа каучука, шунгитовые наполнители всех производителей демонстрируют существенно меньшие усиливающие свойства, чем кремнекислотный и полуусиливающий тип техуглерода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что любая замена техуглерода или кремнекислотного наполнителя на шунгитовый наполнитель приведет к существенному снижению упруго-прочностных и динамических характеристик резин независимо от типа каучука.

Применение шунгитов в комбинации с кремнекислотными наполнителями способствует достаточно существенному повышению модуля упругости резиновых смесей на основе СКИ-3 и их когезионной прочности. Введение шунгита дополнительно к осажденному кремнекислотному наполнителю также повышает прочность резин, практически не влияя на уровень напряжения при 300%-ной деформации, что свидетельствует о качественном улучшении диспергирования основного наполнителя. Это подтверждается и более высокой степенью эластичности резин при 100°C для смесей с шунгитовыми наполнителями [6].

В резиновых смесях шунгитовые порошки проявляют свойства технологически активных добавок: ускоряют процесс внедрения, диспергирования и распределения наполнителей; снижают пыление; повышают пластичность эластомерных композиций, их текучесть, адгезию к стальной латунированной проволоке; снижают «шубление» резиновых смесей при их обработке на валковом оборудовании; улучшают показатели вальцуемости, качество поверхности шприцованных и каландрованных заготовок. Следовательно, применение шунгита позволяет улучшить перерабатываемость резиновых смесей [3].

Таким образом, представляет интерес применение шунгитового наполнителя в резинах при введении его в рецептуру дополнительно к основному наполнителю с последующей оптимизацией состава [6].

## **5. ПЛАСТИФИКАТОРЫ, МЯГЧИТЕЛИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ**

Пластификаторы являются важнейшими компонентами резиновых смесей, которые вводятся для повышения их пластичности при приготовлении и последующей эксплуатации резин. При добавлении пластификаторов происходит снижение вязкости и улучшение их технологических свойств. Все пластификаторы можно разделить на две большие группы: пластификаторы, предназначенные в основном для повышения морозостойкости резины (морозостойкие пластификаторы), и пластификаторы, используемые для улучшения технологических свойств (мягчители). Морозостойкие пластификаторы снижают температуры стеклования и текучести, мягчители снижают только температуру текучести и облегчают таким образом переработку резиновых смесей [4].

Пластификация – это процесс, при котором молекулы пластификатора за счет стерических эффектов и изменения энергетических взаимодействий снижают межмолекулярное взаимодействие в структуре полимера. В результате изменяется вязкость системы, увеличивается гибкость макромолекул и подвижность надмолекулярных структур, обуславливающих образование более пластичных и эластичных полимерных материалов.

В связи с тем что единая классификация пластификаторов отсутствует, условно их можно разделить на две группы:

1) собственно пластификаторы. Это вещества, которые хорошо совмещаются с каучуками, существенно понижают их температуру стеклования и улучшают эластические и морозостойкие свойства резин;

2) технологические добавки. К этой группе относятся вещества, которые облегчают изготовление и технологическую переработку резиновых смесей и снижают их температуру текучести, сообщают некоторые специфические свойства резинам, но существенно не влияют на низкотемпературные свойства полимеров.

Введение пластификаторов в каучуки обеспечивает более равномерное распределение ингредиентов в резиновой смеси, при этом уменьшается разогревание при смешении, тем самым пре-

дотвращается в известной мере преждевременная вулканизация смесей, снижается расход электроэнергии на изготовление и последующую обработку резиновых смесей.

При правильном выборе типа и количества пластификатора можно существенно понизить твердость, гистерезисные потери, усадку и теплообразование при многократных деформациях резин, а также повысить их эластичность и морозостойкость.

К пластификаторам предъявляются определенные требования [6]:

1) пластификатор должен легко совмещаться с полимером (полная растворимость полимера не обязательна), иметь низкую упругость пара и малую летучесть. Малолетучий, но плохо совмещающийся пластификатор плохо удерживается в смеси, особенно при его большом содержании, и обладает склонностью к миграции на поверхность резин. Таким образом, пластификатор должен прочно удерживаться в полимере в широком диапазоне температур, включающем температуру переработки, эксплуатации и хранения;

2) пластификатор должен иметь высокую температуру кипения (порядка 300°C), низкую вязкость, которая незначительно повышалась бы при понижении температуры. При низкой вязкости облегчается введение пластификатора в полимер и в большей степени улучшаются низкотемпературные свойства полимера. Кроме того, пластификатор, обладающий меньшей вязкостью, при прочих равных условиях сообщает вулканизатам меньшую твердость и более высокую эластичность;

3) пластификатор должен иметь по возможности линейное строение или удлиненную форму молекул и обладать способностью к конформационным превращениям, т. е. иметь достаточную внутреннюю подвижность, обеспечивающую максимальное снижение температуры стеклования полимера.

Наряду с указанными качествами пластификатор должен обладать достаточной устойчивостью к действию различных реагентов, к термической и фотохимической деструкции, не иметь запаха и токсичности.

Большое значение при выборе пластификаторов придается его стоимости, а также доступности исходного сырья, используемого для синтеза. Кроме того, учитывается химическая структура каучука, его ненасыщенность, полярность, конечное назначение изготавливаемого резинового изделия и условия его эксплуатации.

В зависимости от исходного сырья пластификаторы можно подразделить на следующие группы:

- вещества, получаемые из нефти;
- продукты переработки каменного угля;
- вещества растительного и животного происхождения;
- синтетические пластификаторы [6].

## 5.1. Пластификаторы и мягчители

### 5.1.1. Продукты переработки нефти

Различные продукты переработки нефти: мазуты, гудроны, масла, нефтяной битум, парафины и церезины – являются наиболее распространенными мягчителями, применяемыми в резиновой промышленности. В зависимости от источника и способа получения, состава и физических свойств они существенно различаются по своему действию и применению в резиновых смесях.

*Мазуты* – это жидкие нефтепродукты, получаемые после отгонки из нефти легкокипящих бензиновой и керосиновой фракций и солярового масла. Они содержат в своем составе жидкие углеводороды жирного, ароматического и нафтенового рядов, полутвердые полициклические соединения (асфальтены), находящиеся в нефти в тонкодисперсном состоянии, азотистые основания и другие продукты. Состав и качество мазутов определяется составом нефти. Практически они подразделяются на парафинистые и непарафинистые. При введении в резиновые смеси на основе непременных неполярных каучуков мазуты понижают вязкость, улучшают некоторые технологические свойства смесей и облегчают смешение каучуков с наполнителями. Вследствие переменного состава их влияние на физико-механические свойства резин достаточно различно и поэтому они не применяются при производстве ответственных изделий [5].

*Гудроны* – это некоторые высокомолекулярные вязкие остаточные продукты переработки нефти различного состава с преобладанием асфальтенов. Так как гудроны очень неудобны для непосредственного применения в качестве мягчителей, то путем окисления их превращают в битумы, которые довольно широко используются в резиновой промышленности [5].

**Нефтяной битум (рубракс)** – черный смолообразный твердый продукт с температурой размягчения 125–135°C (марка А) и 135–150°C (марка Б), с содержанием асфальтена 32–40% и смол – 15–23%. При введении рубракса вязкость резиновых смесей практически не меняется, но улучшается формование за счет уменьшения эластического восстановления и повышения каркасности смеси.

При содержании рубракса в резинах на основе непредельных неполярных каучуков до 10 мас. ч. их прочностные свойства практически не меняются, однако повышается твердость и снижается эластичность. В резиновые смеси, наполненные техническим углеродом, вводят 5–10 мас. ч. рубракса, который является разбавителем (так как уменьшается содержание каучука за счет дешевого продукта), при этом резинам придается стойкость к набуханию в воде. Существенным недостатком нефтяных битумов является необходимость дробления перед смешением. Разработаны выпускные формы нефтяных битумов в виде гранул, опудренных для предотвращения слипания техническим углеродом или каолином (марка АСМГ) [5].

**Нефтяные технологические масла** представляют собой сложнейшую смесь углеводородных молекул различного строения. Специфика и сложный состав масел исключают возможность их разделения на индивидуальные углеводороды, поэтому о химическом составе масел можно судить по групповому составу, т. е. по содержанию отдельных групп углеводородов. В состав нефтяных масел входят [4]:

- насыщенные парафиновые углеводороды линейного строения общей формулы  $C_nH_{2n+2}$ ;
- ненасыщенные парафиновые углеводороды линейного строения, содержащие двойные связи;
- олефины общей формулы  $C_nH_{2n}$ ;
- насыщенные нафтеновые углеводороды ациклического строения, в основном пяти- и шестичленные циклы (циклопентаны, циклогексаны) с алкильными боковыми цепями;
- ненасыщенные ароматические углеводороды циклического строения с алкильными боковыми цепями (нафталин, фенантрен и др.) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- ненасыщенные гетероциклические соединения циклического строения, в которых атом водорода заменен атомами серы, азота и кислорода.

В зависимости от химического состава и соотношения отдельных групп углеводородов нефтяные масла классифицируют по типам (ароматическое, нафтеновое и парафиновое) и подтипам (относительно нафтеновое, относительно ароматическое, среднеароматическое, высокоароматическое) (табл. 13).

Таблица 13

**Классификация технологических нефтяных масел**

Показатель	Парафиновое	Относительно нафтеновое	Нафтеновое	Относительно ароматическое	Ароматическое	Среднеароматическое	Высокоароматическое
Вязкостно-весовая константа	0,790–0,819	0,820–0,840	0,850–0,899	0,900–0,939	0,940–0,999	1,000–1,050	>1,050
$S_A$ , %	<10	<15	0–30	25–40	35–50	50–60	>60
$S_H$ , %	20–35	25–40	30–45	20–45	25–40	<40	<25
$S_P$ , %	60–75	55–65	35–55	25–45	20–35	<25	<20
Тип масла по ASTM 2226	104B	104A	103	102	–	101	–
Содержание, % мас.:							
асфальтенов		≤0,1	≤0,3	≤0,5		0,75	
полярных соединений		≥1	≤6	≤12		≤25	
насыщенных соединений		≥65	35,1–65,0	20,1–35,0		≤20	

От химического состава зависят все физико-химические свойства масел, выбор их типа и области применения.

К основным свойствам технологических масел относятся плотность, вязкость, анилиновая точка, вязкостно-весовая константа (ВВК), индекс рефракции, интерцепт рефракции, температура вспышки, температура застывания, цвет и температура стеклования.

*Плотность* масел возрастает с увеличением содержания ароматических углеводородов и молекулярной массы. Масла с высокой плотностью, содержащие больше ароматических и нафтеновых углеводородов, лучше совмещаются с каучуками общего назначения, чем парафиновые масла.

*Вязкость* является мерой текучести масла и возможности его подачи насосом. Чем больше вязкость, тем больше плотность и молекулярная масса масла при прочих равных условиях. Более

высоковязкие масла характеризуются меньшей летучестью, которая является важным фактором при переработке каучуков и резиновых смесей, а также способствует сохранению свойств вулканизатов при эксплуатации. Вязкие масла обеспечивают более высокий сдвиг при смешении и поэтому быстрее вводятся в резиновую смесь. Для масел близкого состава менее вязкие масла обеспечивают более быстрое снижение вязкости по Муни, чем масла с высокой вязкостью. Следует отметить, что для ароматических масел характерна высокая чувствительность их вязкости к изменению температуры: изменение температуры всего на несколько градусов существенно влияет на вязкость.

*Анилиновая точка* характеризует температуру взаимного растворения нефтепродукта и анилина, она тем выше, чем ниже содержание в продукте ароматических углеводородов. Данный показатель используется для косвенной оценки состава масел (степени их ароматичности).

*Вязкостно-весовая константа* является расчетным показателем, выражающим зависимость между плотностью и вязкостью. Она позволяет предсказать ряд эксплуатационных свойств резин. Значение ВВК возрастает с увеличением содержания в масле ароматических углеводородов.

*Индекс рефракции* зависит от состава и молекулярной массы масла. Точность определения индекса зависит от цвета масла. При измерении этого показателя для светлых масел получаются более точные результаты, чем для темных. Индекс рефракции важен как мера однородности продукта и необходим для расчета интерцепта рефракции.

*Интерцепт рефракции* рассчитывается по показателю индекса рефракции и плотности масла, измеренных при одинаковой температуре, обычно при 20°C. Используется при анализе распределения атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых маслах.

*Температура вспышки* характеризует самую низкую температуру, при которой над поверхностью жидкости скапливается достаточное количество углеводородных паров, образующих самовоспламеняемую смесь. Этот показатель отражает безопасность применения нефтяных масел, указывая на присутствие в них низкокипящих летучих компонентов, поэтому нижнее значение показателя ограничивается.

*Температура застывания* характеризует низкотемпературные свойства масел и определяется как наиболее низкая точка, при которой масло продолжает течение под действием силы тяжести. Эта температура может указывать также на наличие в маслах высокообразных, высокомолекулярных или высокоароматических составляющих. Показатель особенно важен и полезен для масел парафинового и нафтенового типов, предназначенных для применения при низких температурах. Для более вязких ароматических и высокоароматических масел эта точка особого значения не имеет даже с позиций оценки возможности подачи масла насосом при низких температурах, так как для таких масел различие температуры в несколько градусов значительно изменяет вязкость.

*Цвет* является одной из характеристик масла, тесно связанной с его химическим составом, и имеет большое значение при использовании масел в производстве белых и цветных резин. В этом случае применяются только светлые высокоочищенные масла парафинового типа, не содержащие ароматических углеводородов.

*Температура стеклования* характеризует низкотемпературные свойства масел и зависит от их состава.

Как правило, перечисленные выше показатели входят в спецификацию на технологические нефтяные масла. Соответствие свойств технологических нефтяных масел техническим требованиям потребителей в отечественной практике проводят по действующим ТУ или ГОСТам на продукт, а в мировой практике – по ASTM и ISO.

Состав масел влияет не только на их физико-химические свойства, но и на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Степень этого влияния зависит от дозировки вводимых в смесь масел, которая в соответствии с назначением смеси может составлять в среднем от 3 до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

При переходе от масел парафинового типа низкой вязкости к высоковязким маслам ароматического типа, т. е. с увеличением содержания ароматических углеводородов, наблюдается:

- повышение совместимости масел с бутадиен-стирольными каучуками;
- уменьшение времени введения масла, так как высоковязкие ароматические масла быстро вводятся в резиновую смесь и обеспечивают максимальные сдвиговые усилия при смешении, что приводит к улучшению качества смешения;
- повышение прочности и сопротивления раздиру;

- снижение эластичности;
- повышение теплообразования.

**Масло парафинового типа** по сравнению с другими типами масел обеспечивает:

- более высокую совместимость с насыщенными каучуками (этиленпропилендиеновым, бутилкаучуком);
- минимальное влияние на скорость вулканизации, что особенно важно для резин на основе ненасыщенных каучуков;
- более высокую эластичность, лучшие низкотемпературные свойства и меньшее теплообразование.

Высокоочищенные масла этого типа кроме перечисленного выше усиливают цветостабильность белых и цветных резин.

**Масло нефтяного типа** обеспечивает:

- хорошую совместимость со всеми каучуками общего назначения,
- хорошую обрабатываемость резиновых смесей;
- высокие прочностные характеристики.

Это наиболее универсальный тип масла, сочетающий преимущества масел парафинового и ароматического типа.

**Масла ароматического типа** обеспечивают:

- хорошую совместимость с каучуками общего назначения (бутадиеновым, изопреновым), наилучшую – с бутадиен-стирольным каучуком;
- отличную обрабатываемость, быстрое введение в резиновую смесь, высокие сдвиговые усилия, что благоприятно влияет на диспергирование технического углерода;
- высокие прочностные характеристики резин, хорошую износостойкость.

На основе результатов исследований и практического опыта определены традиционные области применения масел разных типов.

Масла парафинового типа применяются в качестве пластификаторов для переработки насыщенных синтетических каучуков и в производстве белых и цветных резин.

Масла нефтяного и ароматического типа применяются в качестве пластификаторов для резин различного назначения, а также в качестве наполнителей синтетического каучука. При этом в протекторных резинах до настоящего времени используются преимущественно более вязкие высокоароматические масла высокой плотности и ВВК (типы 101, 102).

В качестве сырья для получения ароматических масел в основном используют доступные, относительно дешевые дистиллятные ароматические экстракты и частично остаточные ароматические экстракты нефтеперерабатывающих предприятий. Нафтеносы получаются из более дефицитной нефти нафтеносного основания.

Сочетание технических и экономических преимуществ ароматических масел до последнего времени определяло их наиболее широкое применение в мировой и отечественной практике по сравнению с другими типами масел. По различным экспертным оценкам доля потребления ароматических масел в производстве маслосодержащих каучуков и шин составляла 75–90% от общего объема выпуска масел разных типов.

Однако ароматические масла имеют существенный недостаток: они содержат полициклические ароматические углеводороды, вследствие чего являются потенциальными канцерогенами. Поэтому в последние годы применение ароматических и особенно высокоароматических масел все более сокращается. С 2010 г. Европейской комиссией принято окончательное решение о введении полного запрета на применение нефтяных ароматических масел с содержанием ПАУ, превышающем установленную норму (более 3%).

В настоящее время за рубежом рядом нефтеперерабатывающих фирм (Mobil (США), BP Oil, Shell (США), Nynas Naphthenics (Швеция) и др.) разработаны новые ароматические технологические масла, отвечающие современным требованиям экологической безопасности.

Экологически безопасные масла получают в результате предварительной обработки масел с использованием двух основных известных способов их очистки:

- экстракции ПАУ высокополярными растворителями;
- гидрогенизации масел, в результате которой получают экологически безопасные соединения;
- комбинации этих способов.

Нефтепродукты, которые в настоящее время представляют интерес для использования в качестве технологических масел, классифицируются в соответствии с типом сырья, способами переработки нефти и их канцерогенностью следующим образом.

Маркированные традиционные масла – необработанные дистиллятные ароматические экстракты – тип ДАЕ, которые по клас-

сификации относятся ко 2-му классу опасности (возможно, канцерогенные для человека) и маркируются R 45.

Немаркированные новые масла:

– дистиллятные ароматические экстракты (обработанные, очищенные) – тип TDAE, которые по канцерогенности в зависимости от количества экстрагируемых диметилсульфоксидом (ДМСО) веществ относятся ко 2-му классу опасности (если величина ДМСО составляет по методу IP 346 более 3%);

– сольваты мягкой экстракции – тип MES, которые по канцерогенности классифицируются так же, как масла типа TDAE;

– остаточные ароматические экстракты – тип RAЕ.

К маслам нового поколения относятся масла, производимые компаниями Mobil (Tayrex 20 – тип TDAE, Prorex 15 – тип MES), BP Oil (VIVATEC 500 – тип TDAE, VIVATEC 200 – тип MES), Shell (Shell Catenex SNR – тип MES), Nynas Naphthenics (Nytex 4700, Nytex 8450, Nytex 5450 – тип TDAE). Все эти масла отвечают современному требованию по содержанию ПАУ – не более 3% (метод IP 346).

В соответствии с новыми правилами для получения права на участие в международном рынке в странах – членах ЕС с 2010 г. все химические продукты, включая нефтяные технологические масла, должны пройти систему REACH. Процедура прохождения требует большого объема информации о продукте и примесях в нем, обосновывающей его экологическую безопасность. Ответственность за сбор такой информации лежит на производителе. Общий принцип системы REACH: «Нет информации о химическом веществе – нет рынка для этого вещества в странах – членах ЕС» [3, 4].

**Парафины и церезины** – это предельные высокомолекулярные углеводороды нефти, выкристаллизовывающиеся при охлаждении парафинистых дистиллятов. Температура плавления парафинов выше 50°C, церезинов – выше 57°C. Парафины и церезины – легкоплавкие кристаллические продукты светлой окраски. Они очень ограниченно (до 2–3% мас.) совмещаются с каучуками общего назначения. Используются в резинах в качестве физических антиозонантов, а также для уменьшения прилипания резиновых смесей к металлическим поверхностям оборудования. При повышенном содержании существенно снижают клейкость резиновых смесей и физико-механические свойства резин. При очистке масел от высокомолекулярных предельных углеводородов получают петролатум – смесь парафина, церезина и масел (до

50% мас.), который широко применяется в резиновых смесях вместо парафина и церезина (до 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) [5].

**Хлорпарафины** также являются продуктами переработки нефти. Хлорпарафины – это продукты хлорирования парафиновых углеводородов с различным содержанием хлора.

Хлорпарафины с содержанием хлора около 25% мас. (жидкий ХП-333) хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными и хлоропреновыми каучуками, уменьшают вязкость резиновых смесей, а также повышают морозостойкость и эластичность резин на их основе.

Хлорпарафины с содержанием хлора не менее 70% мас. (твердые ХП-1100) применяются в резинах на основе каучуков общего назначения, бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков для повышения их негорючести [5].

### **5.1.2. Продукты переработки каменного угля и горючих сланцев**

Каменноугольные смолы представляют собой смесь твердых и жидких углеводородов, в которых диспергировано значительное количество свободного углерода (12–30% мас.). Их получают как побочный продукт коксования углей.

Эти смолы при введении в резиновые смеси растворяют серу, задерживая таким образом ее выцветание на поверхность. Они обычно содержат некоторое количество замещенных фенолов, благодаря чему смеси достаточно стойки против старения. Смолы окрашивают резины в темно-бурый цвет и поэтому пригодны только для темных резин.

Из-за переменного состава, плохих технологических свойств (неудобство дозирования), а также возможного присутствия канцерогенных примесей эти смолы редко применяются в резиновой промышленности.

Наиболее широкое распространение из продуктов переработки каменного угля получили кумарон-инденовые смолы – продукты полимеризации непредельных соединений ксилольной фракции (температура кипения 160–180°C) – кумарона, индена, стирола и их гомологов (КИС, СИС).

В зависимости от степени и условий полимеризации получают продукты различной окраски с температурой плавления от 60 до 140°C. В резиновой промышленности применяют смолы с температурой размягчения 90, 80, 70°C (соответственно типы Г, Д, Е). Вве-

дение кумарон-инденовых смол существенно повышает клейкость резиновых смесей, их адгезию к металлам и тканям. С понижением температуры размягчения смол уменьшается вязкость резиновых смесей при одинаковом содержании смолы и ухудшаются физико-механические свойства вулканизатов. Смолы, особенно низкомолекулярные, являются непредельными продуктами, присоединяют серу и несколько замедляют процесс вулканизации. При содержании до 5 мас. ч. являются разбавителями резиновых смесей на основе каучуков общего назначения.

Аналогичны по действию кумарон-инденовым смолам жидкие стирольно-инденовые смолы – побочные продукты при переработке кубовых остатков сырого бензола (смола ТФД), а также твердые нефтеполимерные смолы – продукты полимеризации стирола, индена, кумарона и их гомологов, содержащихся в углеродородных фракциях пиролиза нефтяного сырья. Эти продукты наряду с кумарон-инденовыми смолами используются для повышения клейкости резиновых смесей [5].

### 5.1.3. Продукты растительного происхождения

Из продуктов растительного происхождения в резиновой промышленности применяются канифоль, сосновая смола, а также некоторые растительные масла и продукты их переработки.

**Канифоль** – это прозрачная хрупкая стеклообразная масса с температурой размягчения 60–70°C, получаемая в остатке после отгонки легколетучих продуктов из живицы (сосновой смолы).

По химическому составу канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных кислот, имеющих общую формулу  $C_{20}H_{30}O_2$ , и небольшого количества (6–8% мас.) нейтральных продуктов. В состав канифоли входят абиетиновая, декстропимаровая и другие кислоты, отличающиеся положением двойных связей в структуре.

При введении в резиновые смеси до 5 мас. ч. канифоли уменьшается их вязкость, существенно повышается клейкость и вследствие ее кислого характера замедляется подвулканизация. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин.

Благодаря наличию сопряженных двойных связей канифоль легко окисляется и способствует окислению каучука и резины. Для устранения этого недостатка канифоль подвергают гидриро-

ванию или диспергированию, в результате чего образуются ароматические и полностью насыщенные соединения.

Модифицированная (гидрированная или диспропорционированная) канифоль не ускоряет старения каучука и резины, она широко применяется в качестве эмульгатора при производстве синтетических каучуков эмульсионной полимеризации [5].

**Сосновая смола** получается в виде остатка при сухой перегонке сосновой древесины. При этом все примеси, кипящие ниже 150°C, должны быть отогнаны. Смола представляет собой вязкую темную жидкость, в состав которой входят жирные и смоляные кислоты, нейтральные высокомолекулярные вещества (пек) и др.

Введение сосновой смолы в резиновые смеси существенно понижает их вязкость и повышает клейкость. Благодаря высокому содержанию кислых продуктов она замедляет подвулканизацию и задерживает вулканизацию.

Ввиду неоднородного переменного состава применение сосновой смолы в резиновых смесях уменьшается. Однако она широко применяется при получении регенерата [5].

**Фактисы** – продукты взаимодействия растительных непредельных масел (льняного, сурепного и др.) с серой или хлористой серой. В состав серных фактисов входит до 25% серы, а хлорсерных – до 15% хлористой серы. При взаимодействии серы или хлористой серы с непредельными маслами происходит их структурирование с образованием мягких эластичных продуктов темной (в случае взаимодействия с серой) или светлой (в случае взаимодействия с хлористой серой) окраски, поэтому фактисы рассматривают как эластичные наполнители. При введении фактисов в резиновые смеси увеличивается их каркасность и уменьшается усадка, что приводит к улучшению процессов переработки. Применение фактисов позволяет получать резины с очень низкой твердостью (до 30 усл. ед. по Шору А) и малой плотностью.

Используются для получения пищевых резин, непосредственно контактирующих с пищевыми продуктами, например в доильных аппаратах, а также в эбонитовых смесях для снижения усадки эбонита при вулканизации [5].

**Жирные кислоты** получают омылением растительных масел и животных жиров, представляющих собой триглицериды различных жирных кислот – стеариновой, олеиновой и др.

Стеариновая кислота ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) – порошок или хлопья белого, серого или светло-кирпичного цвета с температурой плавления  $69^{\circ}C$  и плотностью  $850-990 \text{ кг/м}^3$ .

Олеиновая кислота (*цис*-олеиновая,  $C_{17}H_{33}COOH$ ) – бледно-желтая или желто-красная жидкость с температурой плавления  $14^{\circ}C$  и плотностью  $890-910 \text{ кг/м}^3$ .

В резиновых смесях жирные кислоты с углеводородным радикалом  $C_{13}-C_{21}$  являются активаторами вулканизации, а также способствуют лучшему диспергированию порошкообразных ингредиентов, что обусловлено дифильным характером их молекул и поверхностно-активными свойствами.

Жирные кислоты, особенно предельные, весьма незначительно растворимы в каучуках, склонны к выцветанию на поверхности, их содержание в резиновых смесях составляет  $0,5-3,0 \text{ мас. ч.}$  При введении жирных кислот уменьшается вязкость и улучшается обрабатываемость резиновых смесей.

Непредельные жирные кислоты (например, олеиновая) способствуют ускорению старения резин, поэтому их рекомендуется вводить в синтетические каучуки, которые менее подвержены старению.

Жирные кислоты растительного и животного происхождения заменяются синтетическими продуктами, полученными окислением парафинов (фракция  $C_{17}-C_{20}$ ). Для того чтобы эффект действия синтетических жирных кислот (СЖК) был аналогичен эффекту действия природных кислот, в них не должны содержаться примеси азо- и дикарбоновых кислот, а также примеси фракций  $C_{10}-C_{13}$ , которые снижают качество СЖК.

Широкое распространение в резиновой промышленности находят соли жирных кислот. Водорастворимые соли (натрия, калия, аммония, триэтаноламина) используются в производстве изделий из латексов в качестве эмульгаторов и диспергаторов ингредиентов, а также для образования пены при производстве латексной губки.

Нерастворимые в воде соли (стеараты кальция, цинка и других) используются в качестве активаторов вулканизации, а также антиадгезивов, препятствующих слипанию формованных заготовок из резиновых смесей в процессе переработки. Растворяясь при повышенных температурах в резиновых смесях, такие соли (особенно стеарат цинка) не уменьшают прочности связи между элементами в многослойных резиновых изделиях [5].

#### 5.1.4. Синтетические пластификаторы

В резиновых смесях в качестве пластификаторов, понижающих температуру стеклования каучуков и повышающих морозостойкость резин (особенно на основе полярных каучуков), находят применение различные синтетические продукты, в основном сложные эфиры. При введении их в резиновые смеси снижаются вязкость смеси и прочностные свойства вулканизатов.

Синтетические пластификаторы различаются по совместимости с каучуками, летучести, эффекту влияния на температуру стеклования, вязкости и прочностным свойствам различных смесей и резин. Для изделий, эксплуатирующихся при повышенной температуре, необходимо применять пластификаторы с меньшей летучестью, которая может характеризоваться парциальным давлением паров при  $150^{\circ}\text{C}$ . Эфиры, полученные на основе алифатических кислот, в большей степени понижают температуру стеклования, чем эфиры на основе ароматических кислот и фосфатов. Фосфаты придают резинам негорючесть.

Наиболее распространенными синтетическими пластификаторами, применяемыми в резиновой промышленности, являются дибутилфталат, дибутилсебацат, трикрезилфосфат и др.

Дибутилфталат – жидкость с  $T_{\text{кип}} \approx 340^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} \approx -40^{\circ}\text{C}$ .

Дибутилсебацат (ДБС) – жидкость с  $T_{\text{кип}} = 344^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -12^{\circ}\text{C}$ . Это самый эффективный пластификатор из класса сложных эфиров, однако он имеет высокую стоимость.

Диоктилсебацат (ДОС) – жидкость с  $T_{\text{кип}} \approx 386^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} \approx -60^{\circ}\text{C}$ .

Трикрезилфосфат (ТКФ) – жидкость с  $T_{\text{кип}} \approx 430^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} \approx -36^{\circ}\text{C}$ . Используют в негорючих резинах.

Все более широкое распространение находят эфиры на основе синтетических жирных кислот (фракции  $\text{C}_5\text{--}\text{C}_9$ ) и гликолей (например, диэтиленгликоля), которые по эффективности не уступают себацатам и имеют меньшую стоимость.

Большой интерес представляют пластификаторы, снижающие вязкость резиновых смесей, но структурирующиеся в процессе вулканизации и поэтому незначительно уменьшающие прочностные свойства и не вымываемые из резин. К таким пластификаторам можно отнести жидкие каучуки, полидиены, олигоэфиракрилаты (ОЭА).

Полидиены (жидкие каучуки) – это продукты полимеризации высших непредельных углеводородов (например, пиперилена) с

олефинами (например, бутиленом), которые существенно улучшают технологические свойства резиновых смесей.

Олигоэфиракрилаты – это олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми и регулярно чередующимися акриловыми группами (например, полученные при конденсации фталевого ангидрида, бутиленгликоля и метакриловой кислоты) с молекулярной массой от 300 до 1500. Будучи полярными, ОЭА хорошо совмещаются с полярными каучуками (бутадиен-нитрильным, хлоропреновым), снижают вязкость резиновых смесей и улучшают их технологические свойства. В процессе вулканизации возможна полимеризация ОЭА, которая может приводить к модификации свойств резин (повышению твердости, напряжений при удлинении, сопротивления раздиру).

В промышленности в качестве пластификаторов могут применяться алкилфенолформальдегидные смолы, являющиеся продуктами конденсации фенолов и альдегидов различного строения. Данные пластификаторы увеличивают клейкость резиновых смесей.

АФФС, такие как рубрезин, корезин, увеличивают клейкость резиновых смесей без ухудшения прочностных свойств резин. Их дозировка в рецептурах резиновых смесей (5–10 мас. ч.), а в рецептуре клеевых смесей до 20 мас. ч. [5].

## **5.2. Выбор пластификаторов для различных каучуков**

Выбор типа и содержания пластификаторов в резиновых смесях осуществляется в каждом отдельном случае в зависимости от назначения резины, природы каучука и его вязкости, степени наполнения резиновых смесей и характера наполнителей.

Следует учитывать, что при введении больших количеств пластификаторов ухудшаются механические свойства резин, особенно при повышении температуры. Для обеспечения разнообразных требований, предъявляемых к резиновым смесям и вулканизатам, а также для снижения их стоимости широко применяются композиции пластификаторов.

При введении пластификаторов в кристаллизующиеся каучуки (НК, СКИ, ХПК) существенно уменьшается их кристаллизруемость, что сказывается на прочностных свойствах резин. Поэтому обычно для облегчения смешения и формования резиновых смесей

и придания им специальных свойств (повышения или понижения клейкости и др.) в них вводят небольшие количества пластификаторов (до 10 мас. %).

В резинах на основе неполярных каучуков используются, как правило, пластификаторы нефтяного происхождения, а в резинах на основе полярных каучуков (ХПК, БНК и др.) – синтетические пластификаторы на основе сложных эфиров, которые повышают морозостойкость резин и улучшают технологические свойства резиновых смесей. Содержание пластификаторов в высоковязких каучуках может быть до 30 мас. ч. и более.

При выборе пластификаторов для каучуков с малой непредельностью (БК, СКЭПТ) следует учитывать, что ненасыщенные соединения сильно замедляют, а в некоторых случаях полностью подавляют вулканизацию этих каучуков. Из продуктов переработки нефти наиболее широкое применение в смесях на основе этих каучуков находят индустриальное масло, стабиллол-18, а также парафин. Для повышения морозостойкости и повышения эластичности можно применять диоктилсебацинат.

При выборе пластификаторов для СКЭП необходимо учитывать возможное влияние пластификатора на скорость пероксидной вулканизации. В резиновых смесях на основе этого каучука применяются специально синтезируемые пластификаторы – алкилбензолы и полиэтиленгликоль с молекулярной массой около 4000.

В резиновых смесях на основе термостойких каучуков (акрилатных, силоксановых, фторкаучуков) пластификаторы обычно не применяются, так как снижают теплостойкость. Для улучшения технологических свойств таких полимеров можно пользоваться низкомолекулярными (жидкими) каучуками [5].

### **5.3. Технологически активные добавки**

К наиболее частым технологическим проблемам, с которыми приходится сталкиваться при изготовлении и переработке резиновых смесей в условиях реального производства, относятся следующие:

– плохое «внедрение», диспергирование и однородность распределения наполнителей и других ингредиентов в резиновых смесях;

- высокая вязкость и эластичность применяемых каучуков;
- прилипание или излишнее проскальзывание смесей (и некоторых ингредиентов) к рабочим органам резиносмесителя;
- длительные циклы смешения и высокие энергозатраты;
- залипание или «шубление» резиновых смесей на валковом оборудовании;
- неровная поверхность и «рваная» кромка шприцованных и каландрованных заготовок, неоднородность габаритов заготовок;
- низкие скорости шприцевания и высокие энергозатраты;
- низкие значения когезионной прочности, конфекционной клейкости резиновых смесей и резинокордных заготовок;
- плохая «растекаемость» смесей при формовании и вулканизации;
- трудности с выемкой вулканизованных изделий из пресс-форм.

Совокупность указанных технологических проблем приводит к снижению производительности оборудования, росту непроектируемых энерго- и трудозатрат, ухудшению экологических условий производства и потребительских свойств изделий, проявляющихся в снижении их физико-механических показателей, показателей однородности, стабильности геометрических размеров и работоспособности изделий и, в конечном счете, к снижению конкурентоспособности выпускаемой продукции.

В современной технологии изготовления резины для решения указанных проблем широко используются специальные химикаты – технологически активные добавки (ТАД), или промоторы перерабатываемости. С середины XX в. технологически активные добавки выделились в самостоятельную группу ингредиентов резиновых смесей, и им отведено существенное место в рецептуростроении наряду с полимерами, наполнителями, вулканизирующей и стабилизирующей группами.

Эффективность влияния тех или иных веществ на перерабатываемость резиновых смесей определяется их способностью в процессах изготовления резиновых смесей концентрироваться и понижать поверхностное натяжение на различных границах раздела фаз, присутствующих в резиновых смесях:

- на границах каучуков с наполнителями;
- на границах каучуков с порошкообразными ингредиентами;
- на границах раздела между несовместимыми каучуками;

– на границах возможных надмолекулярных образований в каучуках;

– на контактных границах резиновых смесей с металлическими поверхностями перерабатывающего оборудования.

Основываясь на этих положениях, можно сформулировать следующие требования, которым должны удовлетворять вещества, потенциально способные выполнять функцию технологически активных добавок:

– ТАД должны содержать в своем составе группы с разной полярностью, т. е. относиться к группе дифильных веществ;

– температура плавления ТАД должна быть не выше температур, реализуемых в процессах изготовления резиновых смесей;

– в отличие от пластификаторов ТАД должны иметь ограниченную молекулярную растворимость в каучуках;

– ТАД должны уже при относительно низких дозировках (1–4 мас. ч.) проявлять склонность к образованию ассоциатов молекул, мицеллярных структур и других надмолекулярных образований, а также проявлять свойства «пластичных» молекулярных смазок, концентрируясь на межфазных границах;

– ТАД должны проявлять склонность к адсорбции на поверхности наполнителей, способствуя их дезагломерации, не ухудшая при этом степень взаимодействия между каучуком и наполнителем;

– ТАД не должны оказывать заметного отрицательного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов;

– ТАД должны иметь доступную сырьевую базу.

Лидерами в разработке и производстве технологически активных добавок для резиновой промышленности являются фирмы «Шилл Зейлахер» (Германия), «Структол» (США), «Рейн Хеми» (Германия) и «DOG» (Германия).

Специалисты фирмы «Рейн Хеми» предложили следующее определение этой группы ингредиентов резиновых смесей: промоторы перерабатываемости – специальные добавки, способствующие однородному смешению и последующей переработке резиновых смесей, но не влияющие на вулканизационные свойства резин. В соответствии с этим определением предложена следующая классификация промоторов перерабатываемости: лубриканты, гомогенизирующие агенты, диспергирующие агенты, повысители клейкости, пептизаторы, усиливающие агенты, промоторы перерабатываемости общего назначения, смазки для выемки изделий из пресс-форм (табл. 14).

Таблица 14

**Классификация промоторов перерабатываемости**

Класс	Применение	Химический состав
Лубриканты	Повышают эффективность экструдеров и машин инъекционного формования; безопасность переработки и качество продукции	Мыла металлов, амидные сложные эфиры, жирные кислоты, жирные спирты
Гомогенизирующие агенты	Способствуют равномерному распределению химикатов	Специальные углеводные смолы
Диспергирующие агенты	Повышают степень диспергирования и однородность распределения наполнителей	Соли металлов жирных кислот, стеариновая кислота, кумаронинденные смолы
Повысители клейкости	Повышают адгезию композиций	Кумарон-инденные смолы
Пептизаторы	Ускоряют пластикацию НК	Кумарон-инденные смолы, алкилированные фенольные смолы
Усиливающие агенты	Увеличивают взаимодействие с наполнителем и повышают жесткость	Фенолформальдегидные смолы с донором метилена или без него
Промоторы перерабатываемости и общего назначения	Преимущества – на всех стадиях переработки резины	Натуральные масла с серными мостиками
Смазки	Предотвращают налипание резины при хранении невулканизированных смесей	Водные растворы без силикона и содержащие силикон

В наибольшей степени этим требованиям отвечают жирные и смоляные кислоты, эфиры и соли жирных, растительных и смоляных кислот и неионогенные поверхностно-активные вещества. Для того чтобы выполнять в резиновых смесях одновременно разнообразные функции (диспергатора, гомогенизатора, лубриканта и др.), промышленные технологически активные добавки должны быть, как правило, смесевыми синергическими системами, веществами полифункционального действия.

Состав, структура и свойства отдельных компонентов таких смесевых синергических систем определяются конкретными особенностями состава перерабатываемых резиновых смесей.

В табл. 15 представлена характеристика некоторых применяемых в промышленности технологически активных добавок.

Таблица 15

**Состав и назначение некоторых технологически активных добавок**

Наименование продукта	Химический состав	Назначение и особенности применения	Товарная форма. Основные показатели
Структол WV 222 – технологическая добавка	Сложные эфиры насыщенных жирных кислот	Высокоэффективная технологическая добавка и агент для улучшения съема изделий из пресс-формы – для каучуков общего назначения. Особенно эффективна для СКН и гидрированного СКН. Пригодна для вулканизации в поле СВЧ, расплаве солей. Мало влияет на пероксидную вулканизацию	Светло-бежевые микрогранулы; плотность – 950 кг/м <sup>3</sup> ; температура плавления – 65°C
Структол А 50 Р – технологическая добавка	Цинковые мыла ненасыщенных жирных кислот	Снижает вязкость смесей. Может заменять часть стеариновой кислоты. Не подходит для галагенированных эластомеров	Бежевые гранулы; плотность – 1100 кг/м <sup>3</sup> ; температура каплепадения – 100°C; содержание цинка – 10,5%
Структол А 50 L – технологическая добавка	Цинковые мыла ненасыщенных жирных кислот	Такой же эффект, как у А 50 Р	Бежевые гранулы; плотность – 1100 кг/м <sup>3</sup> ; температура каплепадения – 100°C; содержание цинка – 10,5%
Структол А 60 – технологическая добавка	Цинковые мыла ненасыщенных жирных кислот	Такой же эффект, как у А 50Р. Подходит для использования при низких температурах, например при изготовлении смесей на вальцах	Бежевые гранулы; плотность – 1100 кг/м <sup>3</sup> ; температура каплепадения – 100°C; содержание цинка – 10,5%

Окончание табл. 15

Наименование продукта	Химический состав	Назначение и особенности применения	Товарная форма. Основные показатели
Структол 40 MSF – гомогенизатор / смоляной пластификатор	Смесь темных ароматических и алифатических углеводородных смол	Улучшает гомогенность смесей полимеров. Улучшает перерабатываемость в закрытых смесителях, на вальцах и при каландровании. Обеспечивает хорошие инфекционные свойства. Подходит только для темных смесей	Светло-бежевые гранулы; плотность – 1100 кг/м <sup>3</sup> ; температура плавления – 100°C
Структол 40 MS Resin – гомогенизатор / смоляной пластификатор	Смесь темных ароматических и нафтеновых углеводородных смол	Улучшает гомогенность смесей на основе полимеров разной полярности; смачивающий агент; сокращает время смешения; применяется для темных смесей	Темно-коричневая термопластичная смола; плотность – 1020 кг/м <sup>3</sup> ; температура размягчения – 55°C
Структол 40 MS Flakes – гомогенизатор / смоляной пластификатор	Смесь темных ароматических и нафтеновых углеводородных смол	Улучшает гомогенность смесей на основе полимеров разной полярности; смачивающий агент; сокращает время смешения; применяется для темных смесей	Темно-коричневые таблетки; плотность – 1060 кг/м <sup>3</sup> ; температура размягчения – 100°C
Структол 51 MS – гомогенизатор / смоляной пластификатор	Светлая ароматическая углеводородная смола	Улучшает гомогенность смесей полимеров	Янтарного цвета гранулы; плотность – 1000 кг/м <sup>3</sup> ; температура плавления – 100°C

Выделяются следующие важнейшие функции технологически активных добавок в технологии производства резиновых смесей [3]:

- улучшают диспергирование, гомогенизацию, пластикацию и пластичность резиновых смесей, их конфекционную клейкость;
- улучшают качество поверхности резиновых заготовок и изделий, способствуют выемке изделий из пресс-форм;
- снижают «разбухаемость» экструдатов и предотвращают «шубление».

## 6. МОДИФИКАТОРЫ

Модификаторы – полифункциональные ингредиенты, являющиеся, как правило, адгезионно-активными соединениями. Вводимые в молекулу эластомера функциональные группы должны содержать атомы, способные к образованию связей различной энергии как с другими молекулами эластомера, так и с частицами наполнителя.

По своему назначению модификаторы можно разделить на следующие группы [4]:

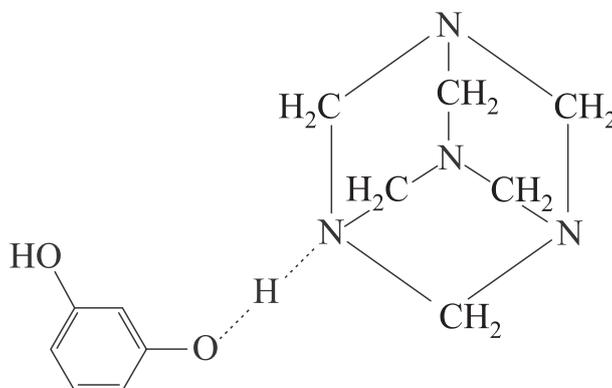
- промоторы адгезии для крепления к текстильному корду;
- промоторы адгезии для крепления к металлокорду;
- промоторы взаимодействия полимеров с техуглеродом;
- промоторы взаимодействия полимеров с минеральными наполнителями;
- модификаторы, повышающие прочностные, механические и другие характеристики резин.

### 6.1. Промоторы адгезии для крепления резин к армирующим материалам

#### 6.1.1. Модификатор РУ

Модификатор РУ – это комплексное соединение резорцина и уротропина, полученное в присутствии борной кислоты. Порошок или гранулы.

Структурная формула:



Этот модификатор хорошо распределяется в резиновой смеси. При вулканизации происходит его распад и поликонденсация продуктов распада, вступающих в дальнейшем во взаимодействие с текстильным кордом и эластомером. Это приводит к существенному увеличению прочности связи в резинокордной системе, которая сохраняется на высоком уровне при температурах до 150°C [14].

В табл. 16 приведены основные свойства модификаторов комплекса резорцина с уротропином [4].

Таблица 16

**Основные свойства модификаторов комплекса  
резорцина с уротропином**

Показатель	РУ-НП 2	РУ-Д	РУ-К	РУ-НПС
Внешний вид	Мелкокристаллический порошок от белого до светло-серого цвета	Непылящий порошкообразный однородный продукт белого цвета с желтоватым оттенком	Непылящий порошок от светло-желтого до светло-розового цвета	Порошкообразное вещество от светло-розового до светло-коричневого цвета
Содержание, % мас.: органической части	–	–	74 ± 3	–
летучих и влаги, не более	0,35	0,35	1,0	0,50
зола, не более	0,8	0,8	–	30,0
нерастворимых в воде веществ, не более	0,8	2,0	Марка А – 30 ± 3, марка С – 51 ± 3	35,0
азота	–	21–22	–	–
Остаток после просева через сито с сеткой № 025К, %, не более	0,8	1,0	0,5	1,5

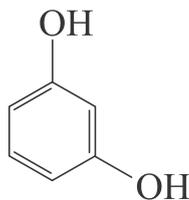
Применяется данное вещество в качестве модификатора и промотора адгезии в резиновых смесях для шин и РТИ на основе каучуков общего назначения (натурального, изопренового, бутадиен-стирольного, бутадиенового) и хлоропренового в дозировках 1,0–4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [4].

В качестве модификатора, повышающего прочность связи с кордом, применяются также белые сажи. Особенно эффективна система, состоящая из модификатора РУ и белой сажи (5–10 мас. ч.). Эта система обладает синергическим эффектом. При ее введении в каркасные смеси повышается прочность сцепления между каркасом и бреккером при нормальной и повышенной температурах [15].

### 6.1.2. Резорцин

Резорцин (1,3-диоксибензол) представляет собой кристаллический порошок или чешуйки белого цвета с розоватым или желтоватым оттенком (с характерным ароматическим запахом) плотностью  $1190 \text{ кг/м}^3$ ;  $T_{\text{пл}} = 110,8^\circ\text{C}$ .

Структурная формула:



Хорошо растворяется в спиртах, эфирах, глицерине, воде, слабо растворяется в хлороформе. При смешении не достигается удовлетворительного диспергирования в резиновых смесях. Обладает высокой реакционной способностью благодаря суммарному влиянию двух гидроксильных групп. Является слабой кислотой. Легко образует комплекс с веществами, содержащими аминогруппы.

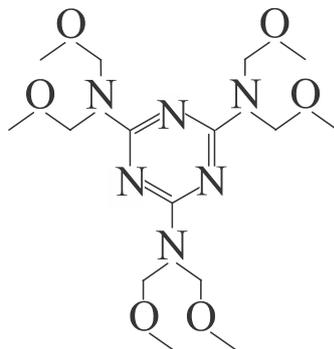
Применяется в резиновых смесях для шин и РТИ на основе каучуков общего назначения (натурального, изопренового, бутадиенстирольного, бутадиенового) и хлоропренового каучука в качестве сокомпонента в системе с донором аминотиленовых групп. Дозировки составляют 1,0–3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

За рубежом выпускается под торговой маркой Resorcinol.

### 6.1.3. Гексаметоксиметилмеламин (ГМММ)

Данный продукт представляет собой прозрачную вязкую жидкость (исходный продукт) или порошок (поставляется в промышленность), содержащий 50–72% основного вещества на инертном носителе, белого цвета со специфическим запахом формальдегида, плотностью  $1200 \text{ кг/м}^3$  для жидкости и  $1430 \text{ кг/м}^3$  для порошка.

Структурная формула:



Жидкий продукт полностью растворяется в спиртах, воде, этилацетате, ацетоне, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране, частично растворяется в бензоле, толуоле, хлорбензоле, метилхлориде, трихлорэтилене. Твердый продукт нерастворим. Температура разложения 120°C. При температуре смешения (около 90°C) хорошо распределяется в резиновых смесях.

С резорциновым компонентом адгезионной системы ГМММ образует растворимые в каучуке аддукты.

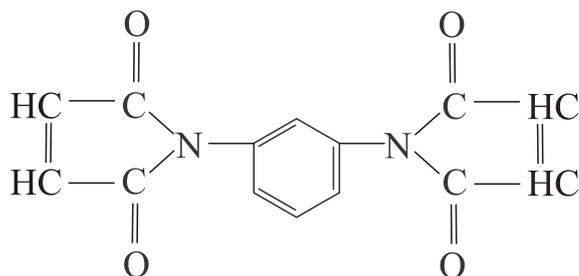
Применяется в качестве промотора адгезии резин с металлокордом и текстильным кордом в резиновых смесях для шин и РТИ на основе каучуков общего назначения (натурального, изопренового, бутадиен-стирольного, бутадиенового), хлоропренового и бутадиен-нитрильного в качестве сокомпонента в системе с резорцином или резорцинформальдегидными смолами. Дозировки составляют 2,0–3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука для жидкого продукта или 3,0–4,0 мас. ч. для твердого продукта; в комбинации с резорцином дозировки составляют 4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Выпускается под торговыми марками: Resimene HMMM (Flexsys, Бельгия), Cyrez 964 (Cytec, США), Sumicanol 508 (Sumitomo Chemical, Япония) и др. [4].

#### 6.1.4. N,N'-*m*-фенилендималеимид

Данный компонент представляет собой композицию, состоящую из 75% N,N'-*m*-фенилендималеимида и 25% связующих добавок от желтого до коричневого цвета со специфическим запахом. Плотность составляет 1440 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления не ниже 200°C.

Структурная формула:



Является активным структурирующим агентом. Легко сополимеризуется с виниловыми мономерами и взаимодействует с ненасыщенными эластомерами в присутствии соответствующих инициаторов. Структурирование протекает по свободнорадикальному механизму. Под действием инициаторов (доноров радикалов) образуются макрорадикалы малеинимидов, которые взаимодействуют с каучуками. В качестве инициаторов используются ускорители тиазольного типа, пероксиды, сульфенамиды.

Применяется в качестве модификатора многоцелевого назначения в резиновых смесях на основе непредельных каучуков: натурального, изопренового, диенового, бутадиен-стирольного. Позволяет осуществлять вулканизацию при высоких (до 180°C) температурах без реверсии. Увеличивает устойчивость резиновых смесей к преждевременной вулканизации и термостабильность вулканизатов. Повышает прочность связи резинкордных систем. Содержание малеида Ф в смесях для разных типов каучуков колеблется от 0,5 до 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при соотношении малеид : сера от 1 : 1 до 1 : 3.

Выпускается под торговыми марками Малейд Ф (ОАО «Пигмент», РФ); Vulcanizing PDM (Dayang Chemicals Co., КНР); Nonride 125 (HOS-Technik GmbH, Австрия); HVA-2 (DuPont, США), Actor PBM (Sumitomo, Япония).

### 6.1.5. Органические соли кобальта

Органические соединения кобальта получили широкое применение в составе бреккерных и каркасных резин в качестве промоторов адгезии резин к металлокорду при производстве шин радиальной конструкции. Их применение обеспечивает повышение сопротивления коррозии металлокорда и долговечность резинметаллокордных систем. Согласно современным представлениям, механизм действия органических солей кобальта заключается в следующем:

– взаимодействие органических солей кобальта с серой в граничных областях системы металлокорд – резина при вулканизации приводит к образованию сульфидов кобальта;

– сульфиды кобальта, встраиваясь в адгезионный слой, замедляют скорость сульфидизации латунного покрытия, упрочняют пленку нестехиометрического сульфида меди ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) за счет увеличения степени ее кристалличности, а также подавляют нежелательный процесс децинкофикации латунного покрытия;

– органические соединения кобальта оказывают влияние на степень сшивания граничных с металлокордом слоев резины, что приводит к их упрочнению.

Вместе с тем органические соединения кобальта отрицательно влияют на вулканизационные свойства резиновых смесей и физико-механические свойства резин, снижая время до начала подвулканизации и промотируя процессы их термоокислительного старения [3]. Соединения кобальта ускоряют вулканизацию и повышают плотность поперечных связей в резине. Кроме того, ионы кобальта способны в процессе вулканизации внедриться в слой оксида цинка на поверхности латуни, что приводит к уменьшению электропроводности пленки оксида цинка и снижает скорость диффузии ионов меди через эту пленку, способствуя образованию необходимого количества нестехиометрического сульфида меди, т. е. введение ионов кобальта в резиновую смесь оказывает такое же влияние на формирование промежуточного адгезионного слоя на границе резина – металлокорд, как введение кобальта в состав латунного покрытия. Введение солей кобальта в резиновую смесь существенно повышает стабильность прочности связи в системе резина – металлокорд при действии влаги, повышенной температуры и хлористого натрия, так как в их присутствии задерживается образование слабых граничных слоев  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Однако чрезмерное количество соединений кобальта в резине может снизить стабильность прочности связи, так как под действием влаги возможно образование на поверхности латуни мелкозернистой пленки металлического кобальта. Эффективность солей кобальта проявляется в большей степени при высоких дозировках серы [6].

Наряду с содержанием металлического кобальта в промоторе адгезии, другой важной характеристикой уровня потребительских свойств является показатель их растворимости в углеводородных растворителях, который должен быть не ниже 98–99%.

При выборе типа и концентрации органических солей кобальта необходимо, с одной стороны, максимизировать их функцию как промотора адгезии, а с другой – минимизировать их отрицательное влияние на вулканизационные и физико-механические свойства резин. При этом необходимо ориентироваться на содержание кобальта в выбираемом продукте, рекомендуемая концентрация которого может варьироваться в диапазоне 0,1–0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Представленные на рынке соли кобальта – промоторы адгезии можно условно разделить на 2 группы: органические соли и бор-органические соли кобальта.

К первой группе соединений относятся стеараты, неodeканаты, нафтенаты и резинаты кобальта, в которых содержание кобальта варьируется в диапазоне 9,5–20,5%.

Ко второй группе соединений относятся кобальт-борацилаты, содержащие 22 или 22,5% кобальта:  $B[O-C(O)R]_3 \cdot Co[OC(O)-R]$ , где  $R = C_9-C_{10}$ . Соединения этой группы по сравнению с органическими солями кобальта имеют повышенную растворимость в каучуках и высокую активность в реакциях с серой с образованием сульфидов кобальта. Пониженное относительное содержание карбоксильных групп, которые могут реагировать с латунным покрытием, и присутствие соединений бора – известных ингибиторов коррозии – уменьшает степень коррозии покрытия металлокорда. Это также регулирует pH латунного покрытия в диапазоне 7–9, что может способствовать повышению сопротивления адгезионной связи влажному и солевому старению. Дозировки составляют 0,5–2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [3].

По влиянию на адгезионные свойства резин стеараты кобальта уступают промоторам адгезии на основе других органических кислот. Стеараты кобальта, содержащие бор, обладают лучшими технологическими свойствами и обеспечивают более высокий по сравнению со стеаратами кобальта уровень адгезии резин к латунному металлокорду [6].

## **6.2. Системы модификаторов для крепления резины к корду**

В резинокордных системах в качестве промотора адгезии получила широкое распространение так называемая RFS-система. RFS – многокомпонентная адгезионно-активная модифицирующая

система, в основе действия которой лежит реакция взаимодействия двухатомных ароматических спиртов (таких как резорцин и др.) с донорами метилена (такими как ГМТА, ГМММ и др.), катализируемая кремнекислотными наполнителями.

RFS-система используется для крепления резины к пропитанным текстильным армирующим материалам (полиэфирные армирующие материалы используются в форме адгезионно-активных за счет предварительной обработки изоцианатными соединениями, такими как десмодур RE или десмодур RFE) и латунированным металлокордам или латунированной бортовой проволоке.

Типичным представителем двухатомных ароматических спиртов является резорцин. Резорцин характеризуется неудовлетворительными технологическими свойствами: гигроскопичностью, плохой диспергируемостью в резиновых смесях, низкой растворимостью в каучуках, высокой склонностью к выцветанию на поверхность резиновых смесей. Поэтому его используют в форме предварительно приготовленных композиций с диспергирующими агентами, например со стеариновой кислотой (кохедур А250) или с эластомерным связующим и диспергирующими добавками (реногран, резорцин-80).

В роли акцептора метилена в RFS-системах используются также продукты конденсации резорцина с формальдегидом или резорцина и алкилфенола (крезонал) с формальдегидом (Sumikanol 620) при степени поликонденсации меньше 3.

В качестве донора метилена в RFS-системе применяются гексаметилентетрамин (уротропин, ГМТА), гексаметоксиметиллолмеламин и пентаметиловый эфир гексаметиллолмеламина (ГМММ РМЕ). Их выпускают в композициях с наполнителями (кохедур А150, кохедур А250) и (или) с полимерным связующим (реногран НЕХА80), а также в форме предварительно конденсированной смолы (степень конденсации не выше 3) в комбинациях с наполнителями и маслами (Sumikanol 507А).

При этом соединения на основе резорцина и гексаметилентетрамина могут вводиться в резиновую смесь как отдельно, так и в виде комплексных соединений. Введение в смесь подобных соединений обеспечивает взаимодействие как с полимером, так и с текстильным волокном, что приводит к существенному повышению прочности связи полимер – волокно, поскольку модификаторы диффундируют через пленку адгезива к поверхности корда.

В RFS-системах для крепления резин к латунированным металлокорду и бортовой проволоке в качестве донора метилена используются ГМММ и ГМММ РМЕ, а также продукты на их основе. ГМТА и продукты на его основе, такие как РУ и другие, в указанных системах не используются из-за выделения аммиака в процессах конденсации, отрицательно влияющего на работоспособность резинометаллокордных систем (ГМТА обладает некоторой токсичностью и склонен вызывать кожные заболевания). При использовании в составе резин для обкладки металлокорда системы RFS содержание серы снижается на 1,5–2,0 мас. ч. по сравнению с обкладочными резинами без RFS-системы. Применение RFS-систем для крепления резин к металлокорду позволяет снизить недостатки, присущие системам с кобальт- или никельсодержащими соединениями (термоокислительная деструкция, необходимость использования больших дозировок серы).

Рекомендуемое содержание кремнекислотных наполнителей в RFS-системе для крепления резин к текстильным армирующим материалам составляет 10–30 мас. ч., для крепления резин к латунированному металлокорду – 5–10 мас. ч.

Применение RFS-системы накладывает жесткие ограничения на температурный режим изготовления резиновых смесей. Максимальная температура при изготовлении так называемых готовых резиновых смесей не должна превышать 100°C. Лучший вариант – введение метиленового компонента на вальцах [3].

## 7. АНТИРЕВЕРСИОННЫЕ ДОБАВКИ

В последнее время нашли применение сшивающие агенты, которые позволяют получать стойкие к реверсии вулканизаты на основе натурального, изопренового, бутадиен-стирольного, бутадиенового каучуков и их смесей. В процессе серной вулканизации с обычными или полуэффективными вулканизирующими системами в присутствии антиреверсионных агентов образуются новые термически стабильные, гибкие поперечные связи на месте разрушенных серных поперечных связей. При этом вулканизаты сохраняют физико-механические и динамические свойства при пере-вулканизации, высокотемпературной вулканизации и в процессе эксплуатации [4].

Реверсия определяется как ухудшение свойств резин, связанное с деградацией вулканизационной структуры при перевулканизации или в условиях высокотемпературной эксплуатации резин. При реверсии происходят реакции, приводящие к снижению степени сульфидности поперечных связей, степени поперечного сшивания, и процессы модификации цепей каучука, такие как *цис-транс*-изомеризация, образование циклических сульфидов, подвесок остатков поперечных связей и другие, приводящие к снижению физико-механических свойств резин.

Для серосодержащих вулканизирующих систем сопротивление реверсии зависит от структуры поперечных связей, которая, в свою очередь, определяется соотношением сера : ускоритель, снижаясь при переходе от стандартной к полуэффективной и эффективной вулканизирующим системам [3].

Антиреверсионные агенты для комбинированных серосодержащих вулканизирующих систем по механизму их действия можно условно разделить на три группы [3].

К *первой группе* относятся продукты, которые могут самостоятельно выступать в качестве вулканизирующего агента. Их применение в процессе серной вулканизации приводит к образованию дополнительных поперечных связей, как правило, более термостабильных, чем серосодержащие поперечные связи. К числу таких продуктов можно отнести полигалоидные соединения, малеимиды, серосодержащие силаны и ряд других продуктов. Достижимый

при их применении эффект повышения термостабильности, как правило, связан не с подавлением реверсии серосодержащих поперечных связей, а с включением в состав вулканизационной структуры дополнительных термостойких поперечных связей, образованных с их участием. Поэтому продукты этой группы можно только условно отнести к антиреверсионным агентам [3].

**Связующий агент на основе силана Si 69** (бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид) – хорошо известный каплинг-агент, обеспечивающий химическое взаимодействие кремнекислотных наполнителей с каучуком в процессах серной вулканизации может использоваться в составе вулканизирующей системы для снижения реверсии свойств резин с техническим углеродом (так называемая равновесная система вулканизации). Тетрасульфидная группа выступает в качестве донора активной серы, способной к дополнительному сшиванию каучука. Скорость сшивания за счет тетрасульфидной группы силана на порядок выше, чем скорость реверсии серного вулканизата, поэтому TESPT эффективно может выполнять функцию антиреверсионного агента. Хотя сопротивление реверсии улучшено, в данном случае обеспечивается только ограниченная защита, а в действительности такое же улучшение достигается более эффективной системой вулканизации (пониженное соотношение сера : ускоритель).

*Продукты второй группы* по механизму своего действия действительно являются антиреверсионными агентами, поскольку они проявляют свою активность в основном только во взаимодействии с первичными продуктами распада серных поперечных связей, образующихся при перевулканизации, с последующим формированием новых термостабильных поперечных связей. К этому относительно новому и специальному классу ингредиентов резиновых смесей относятся следующие химические соединения: 1,3-бис-(цитраконимидометил)бензол; 1,6-бис-(гексаметилендиосульфид)динатрийдигидрат [3].

**Perkalink 900** (3-бис-(цитраконимидометил)бензол) при введении 0,75–1,00 мас. ч. в резиновую смесь приводит к замедлению процесса распада поперечных связей при длительной вулканизации (перевулканизации), следствием чего является лишь незначительное снижение прочности резин. Вместе с тем дальнейшее повышение дозировки Perkalink 900 до 2,0 мас. ч. приводит в условиях перевулканизации к чрезмерному увеличению плотности

поперечного сшивания, что отрицательно сказывается на прочности резин.

Следовательно, концентрация поперечных связей играет главную роль в сохранении прочностных свойств резин при повышенных температурах. Судя по полученным экспериментальным результатам, оптимальная дозировка Perkalink 900 составляет 0,50–0,75 мас. ч. Повышение дозировки не дает никаких преимуществ и даже оказывает негативное влияние на свойства резин при повышенных температурах.

В табл. 17 приведены рекомендуемые дозировки Perkalink 900 для различных каучуков и вулканизирующих систем [3].

Таблица 17

**Рекомендуемые дозировки Perkalink 900**

Тип каучука в смеси	Вулканизирующая система	Perkalink 900, мас. ч.
Натуральный, изопреновый, БСК или полибутадиен с содержанием в смеси менее 50%	Эффективная	0,25
	Полуэффективная	0,50
	Обычная	0,75
Полибутадиен, БСК, БК	С повышенным содержанием серы	0,75
	Полуэффективная	0,25
	Обычная	0,50

***Duralink HTS (1,6-бис-(гексаметилендиосульфат)динатрийдигидрат)*** вместе с ускорителем при вулканизации диеновых каучуков серой приводит к встраиванию гексаметилендитиольных групп в вулканизационную сетку с образованием гибридных мостичных связей. При реверсии происходит отщепление серы с образованием 1,6-гексаметилендисульфидной поперечной связи, гибкость которой значительно превосходит моносульфидную поперечную связь. Поэтому вулканизованный каучук обладает очень хорошими динамическими свойствами.

К *третьей группе* химикатов, повышающих термостабильность серных вулканизатов, можно отнести такие соединения, как полифункциональные акрилаты и 1,6-бис-(N,N'-добензилтиокарбомоилдитио)гексан. Эти соединения способны одновременно выполнять функции структурирующего и антиреверсионного агентов. По механизму своего действия занимают промежуточное положение между продуктами 1-й и 2-й группы.

Акрилаты и эфиры метакриловой кислоты обычно используются в качестве соагентов пероксидной вулканизации для регулирования скорости и степени вулканизации. В процессах пероксидной вулканизации акрилаты способны сополимеризоваться и образовывать стабильные поперечные связи в результате радикальных реакций присоединения. Акрилатные соагенты могут повышать модули упругости, сопротивление разрыву, раздиру, адгезию к полимерным субстратам и усталостную выносливость пероксидных вулканизаторов до уровня тех же свойств серных вулканизаторов, сохраняя свойственные пероксидным вулканизатам высокое сопротивление тепловому старению и сниженное остаточное сжатие.

*Vulkuren VPKA 9188 1,6-бис(N,N'-добензилтиокарбамоил-дитио)гексан* является гибридным сшивающим и антиреверсионным агентом, который может самостоятельно выступать в качестве вулканизирующего агента без добавления серы и ускорителя, а также образовывать гибкие и термостабильные карбосульфидные поперечные связи. Но технически и экономически предпочтительнее его использовать в смеси с серой и ускорителем в дозировках 1,5–2,5 мас. ч. и при одновременном снижении содержания серы до 0,5 мас. ч. Это позволяет для смесей на основе НК, наполненных техническим углеродом, при испытаниях на реометре при 180°C получить вулканизаты без реверсии. Для таких смесей после прогрева при 160°C в течение 120 мин не наблюдается никакого снижения прочности или модуля по сравнению с использованием серной и полуэффективной систем. При динамических испытаниях для смесей с *Vulkuren VPKA 9188* практически не обнаруживается повышение температуры в сравнении с системой полуэффективной вулканизации. Резины с *Vulkuren VPKA 9188* имеют преимущества по стойкости к тепловому старению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дик, Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Дж. С. Дик; под ред. Дж. С. Дика. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
2. Красовский, В. Н. / Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров / В. Н. Красовский, А. М. Воскресенский, В. М. Харчевников. – Л.: Химия, 1984. – 205 с.
3. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 ч. / Б. С. Гришин. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. – Ч. 1. – 506 с.
4. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. П. И. Захарченко [и др.]. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – Ч. 1. – 744 с.
5. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Истек, 2009. – 500 с.
6. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.
7. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.
8. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: ВГТА, 2007. – 972 с.
9. Сырье и рецептуростроение в производстве эластомеров: учеб. пособие / И. А. Осошник [и др.]. – Воронеж: ВГТА, 2011. – 332 с.
10. Гришин, Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография / Б. С. Гришин; М-во образования и науки России; Казан. науч. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 420 с.
11. Ивановский, В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты: учеб. пособие. – Омск: Техуглерод, 2004. – 228 с.
12. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки / Ф. Е. Куперман. – М.: Альянс Пресс, 2005. – 329 с.

13. Lin, C. J. On the silanization kinetics and compound properties in silica filled rubber / C. J. Lin, R. Cody, M. York // Tire Technology Conference 2014. – Cologne, Germany, 2014. – P. 52.

14. Шмурак, И. Л. Шинный корд и технология его обработки. – М.: НИИШП, 2007. – 220 с.

15. Основы технологии шинного производства: учеб. пособие / Г. Я. Власов [и др.]; под ред. Г. Я. Власова, Ю. Ф. Шутилина. – Воронеж: ВГТА, 2002. – 460 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
1. ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ .....	4
1.1. Сера. Различные виды серы .....	5
1.1.1. Сера ромбическая .....	5
1.1.2. Полимерная сера .....	7
1.2. Серосодержащие соединения .....	9
1.2.1. N, N'-дитиодиморфолин (ДТДМ, DTDM) .....	9
1.2.2. Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, TMTD) .....	10
1.2.3. Тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД, TETD) .....	11
1.2.4. Дипентаметилентиурамтетрасульфид (ДПТТС, DPTT) .....	12
1.3. Оксиды металлов .....	13
1.3.1. Оксид цинка (цинковые белила) .....	13
1.3.2. Оксид магния (магнезия жженая) .....	13
1.4. Вулканизирующие фенольные смолы .....	13
1.5. Органические пероксиды .....	16
1.5.1. Пероксид дитретбутила .....	17
1.5.2. Пероксид дикумила .....	18
1.5.3. Пероксид бензоила .....	18
1.5.4. Пероксид 1,3- и 1,4-ди( <i>трет</i> -бутилпероксиизо- пропил)бензол (Perkadox 14, Luperox F, Varox VC-R) .....	18
1.5.5. Пероксид 2,5-ди( <i>трет</i> -бутилперокси)-2,5-диметил- гексан (Trigopox 101, Luperox 101, Perhexa 25B) .....	19
2. УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ .....	20
2.1. Дитиокарбаматы .....	20
2.1.1. Диметилдитиокарбамат цинка .....	20
2.1.2. Диэтилдитиокарбамат цинка .....	21
2.1.3. Дибутилдитиокарбамат цинка .....	22
2.2. Тиурамсульфиды .....	23
2.2.1. Тетраметилтиураммоносульфид .....	23
2.2.2. Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, TMTD) .....	24
2.2.3. Тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД, TETD) .....	25
2.2.4. Дипентаметилентиурамтетрасульфид (ДПТТС, DPTT) .....	26
2.3. Сульфенамиды .....	27
2.3.1. N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид .....	28

2.3.2. N- <i>трет</i> -бутил-2-бензтиазолилсульфенамид .....	29
2.3.3. N, N'-дициклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид .....	29
2.3.4. N- <i>трет</i> -бутил-ди(2-бензтиазолил)сульфенамид .....	30
2.4. Тиазолы .....	31
2.4.1. 2-Меркаптобензтиазол (МБТ).....	31
2.4.2. Ди(2-бензтиазолил)-дисульфид .....	32
2.4.3. Цинковая соль 2-меркаптобензтиазола (2-меркаптобензтиазолил цинка) .....	33
2.5. Гуанидины .....	34
2.5.1. N, N'-дифенилгуанидин (ДФГ) .....	34
2.5.2. Ди-ортотоллилгуанидин (ДОТГ).....	35
3. ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ .....	37
3.1. Вторичные ароматические диамины.....	38
3.1.1. N-изопропил-N'-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин (ИФФД, IPPD) .....	38
3.1.2. N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин (6ФФД, 6PPD).....	39
3.1.3. Смесь N, N'-диарил- <i>n</i> -фенилендиаминов (ДТФД, DTPD).....	39
3.2. Продукт конденсации ацетона с анилином .....	40
3.3. Замещенные фенолы .....	41
3.3.1. 4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол (МБФ, ВНТ).....	41
3.3.2. 2,2'-Метилен- <i>бис</i> (4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол) (МВФ, МВР) .....	42
3.4. Эфиры фосфористой кислоты.....	43
3.5. Физические антиозонанты (защитные воски).....	43
4. НАПОЛНИТЕЛИ .....	46
4.1. Технический углерод .....	47
4.1.1. Основные свойства технического углерода .....	49
4.1.2. Показатели перерабатываемости каучуков .....	58
4.2. Кремнекислотные наполнители (ККН).....	60
4.2.1. Особенности смешения кремнекислотных наполнителей с неполярными каучуками.....	62
4.2.2. Применение кремнекислотных наполнителей .....	67
4.3. Тонкодисперсные шунгитовые порошки .....	69
5. ПЛАСТИФИКАТОРЫ, МЯГЧИТЕЛИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ.....	72
5.1. Пластификаторы и мягчители .....	74
5.1.1. Продукты переработки нефти.....	74

---

5.1.2. Продукты переработки каменного угля и горючих сланцев .....	82
5.1.3. Продукты растительного происхождения .....	83
5.1.4. Синтетические пластификаторы .....	86
5.2. Выбор пластификаторов для различных каучуков.....	87
5.3. Технологически активные добавки .....	88
6. МОДИФИКАТОРЫ .....	94
6.1. Промоторы адгезии для крепления резин к армирующим материалам .....	94
6.1.1. Модификатор РУ .....	94
6.1.2. Резорцин .....	96
6.1.3. Гексаметоксиметилмеламин (ГМММ) .....	96
6.1.4. N,N'-м-фенилендималеимид .....	97
6.1.5. Органические соли кобальта.....	98
6.2. Системы модификаторов для крепления резины к корду .....	100
7. АНТИРЕВЕРСИОННЫЕ ДОБАВКИ .....	103
ЛИТЕРАТУРА .....	107

Учебное издание

**Шашок** Жанна Станиславовна  
**Усс** Елена Петровна

**ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.  
ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*  
Компьютерная верстка *О. А. Солодкевич*  
Дизайн обложки *П. П. Падалец*  
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 10.05.2019. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,7.  
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.