

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-1-16-25

УДК 678.049

НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КЛЕЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ж. С. ШАШОК¹, С. А. ПЕРФИЛЬЕВА², Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, Е. П. УСС¹⁺, А. И. ЮСЕВИЧ¹

¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²ОАО «Белшина», Минское шоссе, 213824, г. Бобруйск, Могилевская область, Беларусь

Рассмотрены основные требования к добавкам, повышающих клейкость эластомеров, применяемых в резиновой промышленности. Охарактеризованы типичные представители добавок, повышающих клейкость (канифоль и ее производные, углеводородные смолы и др.). Особое внимание уделено особенностям применения в составе эластомерных композиций различных типов нефтеполимерных смол, полученных на основе побочных продуктов нефтехимических производств. Отмечено, что в отечественной шинной промышленности нет достаточно эффективных добавок, повышающих клейкость со стабильным составом на основе побочных продуктов нефтехимии.

Проанализировано влияние различных типов нефтеполимерных смол в сравнении с промышленной добавкой, повышающей клейкость, стирол-инденовой смолой, на технологические характеристики наполненных эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения. Установлена связь исследуемых свойств эластомерных композиций с физико-химическими характеристиками применяемых нефтехимических смол, полученных на основе нефтехимического сырья.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, добавка, клейкость, нефтеполимерная смола, вязкость по Муни, релаксация напряжений.

PETROLEUM RESINS AS TACKINESS AGENTS FOR ELASTOMERS

ZH. S. SHASHOK¹, S. A. PERFILIEVA², N. R. PROKOPCHUK¹, E. P. USS¹⁺, A. I. YUSEVICH¹

¹Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova St., 220006, Minsk, Belarus

²JSC Belshina, Minskoe shosse, 213824, Bobruisk, Mogilev region, Belarus

The basic requirements for tackifiers of elastomers used in the rubber industry. Typical representatives of tackifiers (rosin and its derivatives, hydrocarbon resins, etc.) are described. Particular attention is paid to the features of using of various types of petroleum polymer resins in the composition of elastomer compositions, based on by-products of petrochemical industries. It is noted that in the domestic tire industry there are not sufficiently effective tackifiers with a stable composition based on petrochemical by-products. In this regard, the problem of creating new effective petroleum-resin resins and their appearance on the domestic market is quite urgent.

The effect of used various types of petroleum polymer resins in comparison with industrial tackifier, styrene-indene resin, on technological characteristics of filled elastomer compositions based on combination of rubbers of general purpose. The interrelation of properties of elastomer compositions with physical and chemical characteristics of the used petrochemical resins based on petrochemical raw materials is established.

Keywords: rubber, rubber compound, tackiness agent, tackiness, petroleum resin, Mooney viscosity, release of tension.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: uss@belstu.by

Введение

Производство многослойных резиновых изделий различного назначения невозможно без применения специальных ингредиентов резиновых смесей, в том числе добавок, повышающих клейкость (ДПК), обеспечивающих требуемый уровень конфекционной клейкости полуфабрикатов при хранении и сборке деталей, улучшение каркасности заготовок, увеличение прочности связи между отдельными слоями и т. д. [1, 2].

В настоящее время в зарубежной и отечественной резиновой промышленности в качестве ДПК применяют канифоль и продукты на ее основе, алкилфенолформальдегидные (октофор *N*, *SP-1077*, *Rebitak*, *Koresin* и др.), инден-кумароновые и нефтеполимерные (*Eskores*) смолы [1, 2, 3].

Нефтеполимерные смолы (НПС) являются весьма перспективными ДПК и потенциально могут использоваться взамен дефицитных и дорогих продуктов природного происхождения. Основной сырьевой базой для их синтеза служат побочные жидкие продукты пиролиза различного углеводородного сырья (углеводородных газов, бензина и др.). Однако их использование не всегда гарантирует получение высокоэффективных ДПК со стабильным составом [4]. Поэтому разработка отечественных добавок на основе НПС, обладающих стабильными техническими и технологическими характеристиками весьма актуальна.

Рассмотрим несколько подробнее состояние вопроса и перспективы получения ДПК на основе НПС. При соединении заготовок резиновых смесей, содержащих ДПК, благодаря повышенной пластичности последних обеспечивается плотный контакт поверхностей, а затем удержание их вместе из-за того, что в результате контакта олигомерных добавок, входящих в состав разных заготовок интенсифицируется межмолекулярное взаимодействие в межфазных слоях. Межфазный контакт устанавливается мгновенно и облегчает протекающую с меньшей скоростью взаимодиффузию макромолекул каучука. По мере размывания межфазной границы из-за взаимной диффузии участков цепей каучука уменьшается действие сил, вызывающих направленную миграцию олигомерных молекул, и происходит перераспределение их в заготовке резиновой смеси. Этот процесс характерен для аутогезии (соединения заготовок из одной смеси или смесей на основе однотипных каучуков, а также соединения смесей совместимых каучуков). При соединении заготовок несовместимых каучуков межфазный слой в том или ином виде сохраняется. После вулканизации скорость диффузии олигомерных ДПК в эластомерной среде замедляется из-за сшивания макромолекул, вследствие чего их миграция (даже если они не претерпевают никаких химических изменений) сильно уменьшается [5].

Канифоль и продукты на ее основе являются типичными представителями ДПК. Ее используют в

качестве эмульгаторов при получении синтетического каучука (СК) эмульсионной полимеризации, для регулирования клейкости и пластоэластических свойств резиновых смесей и процессов окислительного старения резин [1, 2].

Наиболее известными эффективными ДПК являются алкилфенольные смолы на основе *n*-третбутила, *n*-ионил- и *n*-октилфенола. Активно ведутся работы по повышению эффективности действия смол алкилфенольного типа за счет их модификации, что позволяет минимизировать концентрацию и, тем самым, устранить отрицательное влияние на свойства резин, включая гистерезисные потери [1].

Весьма распространенными в связи доступностью, хотя и не очень эффективными ДПК являются инден-кумароновые смолы и НПС. Смолы стойки к действию кислот и щелочей, под действием света не меняют окраски. Наряду с улучшением клейкости сырых смесей они несколько повышают сопротивление расслаиванию вулканизатов. При введении в клеевые композиции смолы повышают их стойкость к агрессивным средам. Шинные резины на основе бутадиен-стирольных и цис-1,4-бутадиеновых каучуков и многие смеси для резинотехнических изделий содержат 3–5 мас.ч. указанных смол [6]. Рассмотрим подробнее роль НПС как ДПК для резин, прежде всего шинного назначения.

Под НПС (иногда их называют нефтяными, углеводородными смолами) понимают отдельный класс синтетических низкомолекулярных смол, получаемых из нефтяного сырья [9–12]. Они представляют собой продукты от вязких жидкостей (при комнатной температуре) до твердых веществ с молекулярной массой 500–3000. Для синтеза смол, в отличие от важнейших промышленных гомо- и сополимеров, используют не индивидуальные мономеры, а многокомпонентные смеси. Процесс получения НПС — соолигомеризация большого числа мономерных компонентов, различающихся своей активностью, что обуславливает его определенную специфику [4].

В зависимости от химического состава НПС классифицируют в соответствии с рис. 1 [4, 13, 14]. Иногда в отдельную группу выделяют смолы, полученные из индивидуальных мономеров (например, стирола, α -метилстирола).

НПС термопластичны, характерным для них является поведение при нагревании — отсутствие резкого перехода из одного агрегатного состояния в другое. Вновь затвердевая при охлаждении, НПС практически не изменяют своих свойств [7, 14].

Ароматические смолы по сравнению с алифатическими имеют более высокую плотность и показатель преломления, анилиновая точка их значительно ниже. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому облучению, чем алифатические смолы, но обладают лучшей теплостойкостью. Некоторые физико-химические свойства НПС приведены в табл. 1 [15].

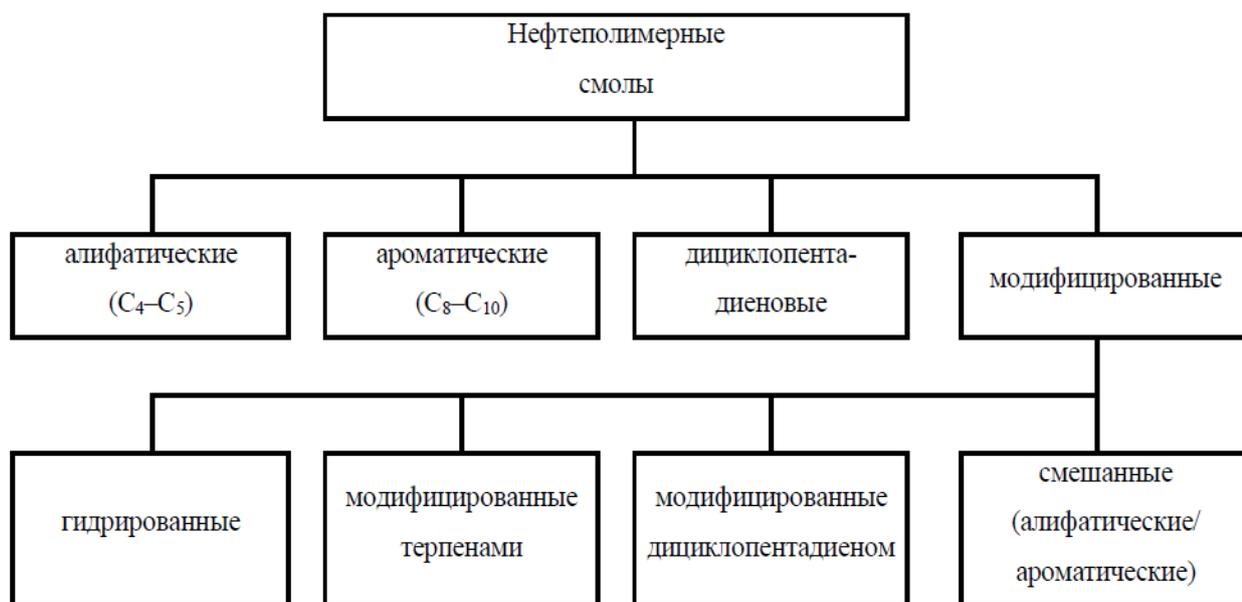


Рисунок 1 — Схема классификации нефтеполимерных смол
Fig. 1 — Classification Scheme of Petroleum Resins

Таблица 1 — Физико-химические свойства нефтеполимерных смол [15]
Table 1 — Physicochemical Properties of Petroleum Resins [15]

НПС	Температура размягчения, °С	Цвет по Гарднеру	Бромное число, г Br ₂ /100г	Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³
Алифатические (C ₅)	70–150	3–9	25–45	0,88–0,98
Ароматические (C ₉)	95–140	7–11	3–22	1,04–1,09
Смешанные смолы (C ₅ –C ₉)	Жидкость –105	2–10	<25*	0,86–1,07
ДЦПД-смолы	90–100	7–11	55–60	1,11
Модифицированные смолы: гидрированные (C ₉)	70–140	>1	–	0,98–0,99
гидрированные ДЦПД-смолы	85–140	<1	2–3	1,10
Смолы из чистых мономеров: олигостирол	Жидкость –160	1–3	0	0,98–1,08
олиго-α-метилстирол	70–145	<1	2–8	1,06–1,07

*Йодное число, г I₂/100 г

Многие НПС обладают хорошей совместимостью с природными и синтетическими смолами: алкидными, фенольными, полистиролом, каучуками, пластификаторами типа сложных эфиров [16].

НПС могут быть жидкими, каучукоподобными и твердыми. Жидкие НПС как правило, являются промежуточными продуктами для получения твердых НПС [21].

В настоящее время в мире насчитывается около 40 производителей различных НПС, для большинства которых смолы являются основным видом продукции. Наибольшее значение имеют алифатические и ароматические смолы, меньшее — дициклопентадиеновые (ДЦПД) смолы. В качестве ДПК наиболее часто используются смолы из группы алифатических или алкилалифатических и ароматических (*Escorez* серий 1102, 1202, 2000) [3].

Алифатические, ароматические и дициклопентадиеновые смолы составляют 80% общего объема производства всех НПС, который оценивается 1 млн т/год. Рынок НПС имеет обширную географию и поделен следующим образом: Соединенные Штаты Америки — 48%, Европа — 27%, Азия (преимущественно Япония) — 25% [15]. НПС производятся также в России, Бразилии, Канаде, Иране и других странах.

Основной сырьевой базой для синтеза смол служат побочные жидкие продукты пиролиза [17–24] различного углеводородного сырья (углеводородных газов, бензина и др.), получаемые при производстве этилена и пропилена и разделяемые на фракции C₅–C₉ (по среднему числу атомов углерода в компонентах фракции) с температурой кипения от 30 до 200 °С. Состав фрак-

ций зависит от исходного сырья и условий пиролиза. Содержание побочных продуктов пиролиза достигает 20% относительно целевых продуктов. Получают НПС в процессе каталитической [25] и радикальной (термической и инициированной) полимеризации мономерсодержащих фракций, в основном C_5 и C_9 . Синтез смол является наиболее рациональным способом применения пиролизных фракций, при котором возможна глубокая комплексная переработка нефти, снижающая стоимость этилена, по крайней мере, на 20%.

Сырьевой базой для производства НПС могут служить и продукты термического крекинга, а именно, крекинг-бензин, в составе которого содержатся непредельные углеводороды алифатического и циклического рядов, а также алкенил- и алкилароматические углеводороды. Следует упомянуть и о продуктах каталитического крекинга, проводимого, в частности, в присутствии алюмосиликатных катализаторов. Продукты каталитического крекинга содержат алифатические и алкилалкилароматические углеводороды, которые могут быть успешно использованы для получения НПС [7].

Расширить сырьевую базу и ассортимент НПС можно за счет использования побочных продуктов и отходов, не находящихся квалифицированного использования. К ним относятся кубовые остатки разложения диметилдиоксана, известные под названием «зеленое масло», и кубовые остатки ректификации стирола [16].

В связи с большой практической значимостью в настоящее время работы в области синтеза и модификации НПС ведутся достаточно интенсивно [26–39]. Например, исследования [63] установили возможность использования фракции C_5 продуктов пиролиза в синтезе светлых НПС. В качестве инициирующей добавки был использован низкомолекулярный полибутадиен, представляющий собой вязкую массу белого цвета с температурой плавления 20°C , плотностью 850 кг/м^3 , молекулярной массой 2000–10000. Установлено, что путем олигомеризации фракции C_5 указанного состава и качества при температуре $120\text{--}180^\circ\text{C}$ продолжительностью 0,5–2 ч в присутствии 0,1–1,0 мас.% низкомолекулярного полибутадиена с последующей отгонкой углеводородов, выкипающих до 130°C , может быть получено до 42% концентрата смолообразующих компонентов, как высококачественного сырья для синтеза светлых НПС. Содержание смолообразующих компонентов в таком сырье составляет 88,0–89,5%.

Сополимеризацией непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза (стирол, α -метилстирол, циклопентадиен, дициклопентадиен, инден, винилтолуолы и др.) получают смолы, которые не содержат функциональных групп, кроме ненасыщенных связей, и, следовательно, не обладают в полной мере требуемым комплексом свойств, что существенно сужает область их практического использования. Улучшения характеристик смол можно

достигнуть как в результате химической модификации синтезированных олигомеров различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом [40, 41], α , β -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) [42], так и при модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций [43, 44]. И в том, и в другом случаях модификация позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы, что придает сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные характеристики, повышенную температуру размягчения и возможность дальнейшей модификации.

Модифицированные смолы могут быть получены как радикальной, так и ионной сополимеризацией. Так, радикальной сополимеризацией фракции жидких продуктов пиролиза, выкипающей в интервале температур $130\text{--}190^\circ\text{C}$ и содержащей 50% непредельных соединений, с метилметакрилатом под действием гидропероксида изопропилбензола при температуре 120°C в течение 20–30 ч получены полимеры с выходом 26,2–27,4%, обладающие повышенной температурой размягчения [45]. Ионная сополимеризация непредельных компонентов фракции C_5 жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с метилметакрилатом позволяет значительно сократить продолжительность процесса и увеличить выход смол [46]. Сополимеризация ненасыщенных соединений фракции жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров под действием катализаторов Циглера–Натта при температуре 60°C в течение 20–30 мин позволяет получить модифицированные НПС с выходом 27–53% [47–49].

Для получения НПС используют методы термической, инициированной и каталитической олигомеризации [34, 50]. Необходимо заметить, что за рубежом большая часть НПС производится методом катионной олигомеризации, в то время как в России наиболее распространены термическая и радикально инициируемая олигомеризация непредельных углеводородов, входящих в состав фракций C_5 и C_9 . Последние методы являются более приемлемыми и экономически выгодными применительно к реальному российскому сырью, по сравнению с методами катионной олигомеризации. Синтез НПС в промышленности осуществляют по периодической или непрерывной технологической схеме сополимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходных фракциях.

По получению НПС, а также смол на основе сополимеров винилароматических мономеров с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами и их ангидридами методом инициированной полимеризации в последние десятилетия опубликован ряд работ [51, 52]. В настоящее время этот метод синтеза сохраняет свою актуальность в России:

используя инициированную полимеризацию, в промышленности получают смолу СПП (ОАО «Завод «Сланцы») [4].

В связи с изложенным представляется актуальным проведение углубленных исследований по оптимизации состава НПС и изучению технологических и технических характеристик резин. Ниже приведены результаты экспериментального исследования отдельных видов ДПК отечественного производства.

Экспериментальная часть

Исследование влияния НПС на свойства эластомерных композиций проводили в сравнении с промышленной ДПК — стирол-инденовой смолой (СИС). Анализировали технологические свойства наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения. Исследуемые добавки вводили в эластомерные композиции в равноценных дозировках 3,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука.

НПС получали из тяжелой пиролизной смолы с температурой кипения более 200 °С методом термической радикальной полимеризации [53]. Физико-химические характеристики и химический состав НПС согласно данным работы [54] зависели от изменения условий синтеза и выделения целевой фракции из реакционной смеси. Для сравнения используемых НПС и промышленной СИС в табл. 2 представлены данные об их температурах размягчения.

Таблица 2 — Характеристика исследуемых смол
Table 2 — Characteristics of test resins

Наименование смолы	Температура размягчения, °С
СИС	93,0
НПС-1	76,1
НПС-2	78,6
НПС-3	80,4
НПС-4	85,4
НПС-5	86,8
НПС-6	92,5
НПС-7	92,9
НПС-8	94,8

Определение пластоэластических свойств резиновых смесей проводили на сдвиговом дисковом вискозиметре «MV2000» («Alpha Technologies», США) в соответствии с ГОСТ Р 54552 [55]. Конфекционную клейкость исследуемых резиновых смесей осуществляли на приборе «Tel-Tak» («Monsanto», США). Метод определения заключался в измерении усилия, требуемого для разделения двух контактируемых поверхностей образцов резиновой смеси с постоянной скоростью 25,44 мм/мин в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, осуществляемого предварительным действием заданной контактной нагрузки 16 унций (4,45 Н) в течение 30 с.

Клейкость каучуков и резиновых смесей определяли путем измерения силы, необходимой для расслаивания двух полосок, склеенных под определенным давлением в течение заданного времени.

Результаты и их обсуждение

Введение ДПК (мягчителей) в каучуки приводит к снижению вязкости системы, увеличению гибкости макромолекул и подвижности надмолекулярных структур, что облегчает изготовление и технологическую переработку резиновых смесей, улучшает диспергирование частиц сажи и других наполнителей в эластомерных композициях, снижает расход энергии и общее время переработки, обеспечивает некоторые специфические свойства эластомерным материалам и приводит в целом к удешевлению готовой продукции [1].

В табл. 3 приведены результаты определения вязкости по Муни эластомерных композиций с исследуемыми смолами.

Таблица 3 — Вязкость по Муни исследуемых эластомерных композиций
Table 35 — Mooney viscosity of elastomer compositions

Наименование добавки	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
СИС	49,8
НПС-1	10,4
НПС-2	11,0
НПС-3	8,0
НПС-4	46,0
НПС-5	46,6
НПС-6	48,7
НПС-7	43,5
НПС-8	11,5

Анализ результатов исследования влияния смол на показатель вязкости по Муни показал, что введение всех НПС приводит к его снижению. При этом применение смол НПС-1–НПС-3 и НПС-8 оказывает наибольшее влияние на показатель вязкости по Муни резиновых смесей по сравнению с композицией, содержащей промышленный промотор клейкости. Так, для резиновой смеси, содержащей смолу СИС, данный показатель равен 49,8 усл.ед. Муни, а при введении добавок НПС-1–НПС-3 и НПС-8 в тех же дозировках вязкость по Муни снижается более, чем в 4,3 раза. В тоже время введение остальных типов смол не приводит к таким существенным различиям по вязкости в сравнении с композицией, содержащей СИС (изменение показателя составляет менее 6,3 усл.ед. Муни). Такой характер изменения вязкостных характеристик эластомерных композиций может быть обусловлен фракционным составом вводимых НПС, а также их термодинамической совместимостью с базовым эластомером и др.

Вязкость по Муни представляет собой комплексный показатель, характеризующий упругие и вязкие свойства каучука и резиновых смесей. Тем не менее определение данного показателя для эластомерных материалов позволяет лишь частично оценить особенности их поведения при переработке, влияющие на качество готового изделия. Релаксационные параметры, характеризующие эластическую составляющую пластоэластических свойств эластомеров, являются достаточно чувствительными параметрами, реагирующими на изменение их микроструктурных характеристик [56]. Определение релаксационных параметров эластомерных композиций, содержащих различные типы НПС, так же проводили на вискозиметре Муни модели «MV2000», который после мгновенной остановки ротора позволяет в течение минуты регистрировать постепенное снижение крутящего момента. Полученные кривые релаксации напряжения математически описываются следующим эмпирическим соотношением:

$$M_{\tau} = K \cdot \tau^{-\alpha},$$

где M_{τ} , усл.ед. Муни — величина крутящего момента; K , усл.ед. Муни — значение крутящего момента на первой секунде после остановки ротора; τ , с — время; α — угол наклона касательной к графику релаксации через секунду от начала опыта [55, 58].

На основании полученных данных рассчитывали коэффициент релаксации (K_r), являющийся одним из критериев оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей (рис. 2). Выявлен неоднозначный характер изменения коэффициента релаксации резиновых смесей, содержащих НПС. Так, при введении в резиновую смесь добавок НПС-2 и НПС-3 значение коэффициента релаксации составляет 60,0% и 56,3% соответственно, что несколько ниже, чем у образца с промышленным промотором клейкости с коэффициентом релаксации, равным 61,4%. В тоже время из представленных данных видно, что введение остальных типов НПС приводит к некоторому улучшению релаксационных показателей — коэффициент релаксации увеличивается до 4,3%. Характер изменения релаксационных свойств резиновых смесей с различными типами НПС, вероятно, обусловлен особенностями конформационных свойств исследуемых ДПК, что определяется спецификой процесса их получения. При этом от молекулярных характеристик олигомерных цепей ДПК, прежде всего длины молекул и их гибкости, зависят конформационные превращения цепей полимерной основы эластомерной композиции, оказывающие непосредственное влияние на протекание релаксационных процессов в объеме эластомерной матрицы [59].

При изготовлении резиновых изделий, состоящих из нескольких резиновых смесей, необходимо, чтобы они обладали технологической клейкостью,

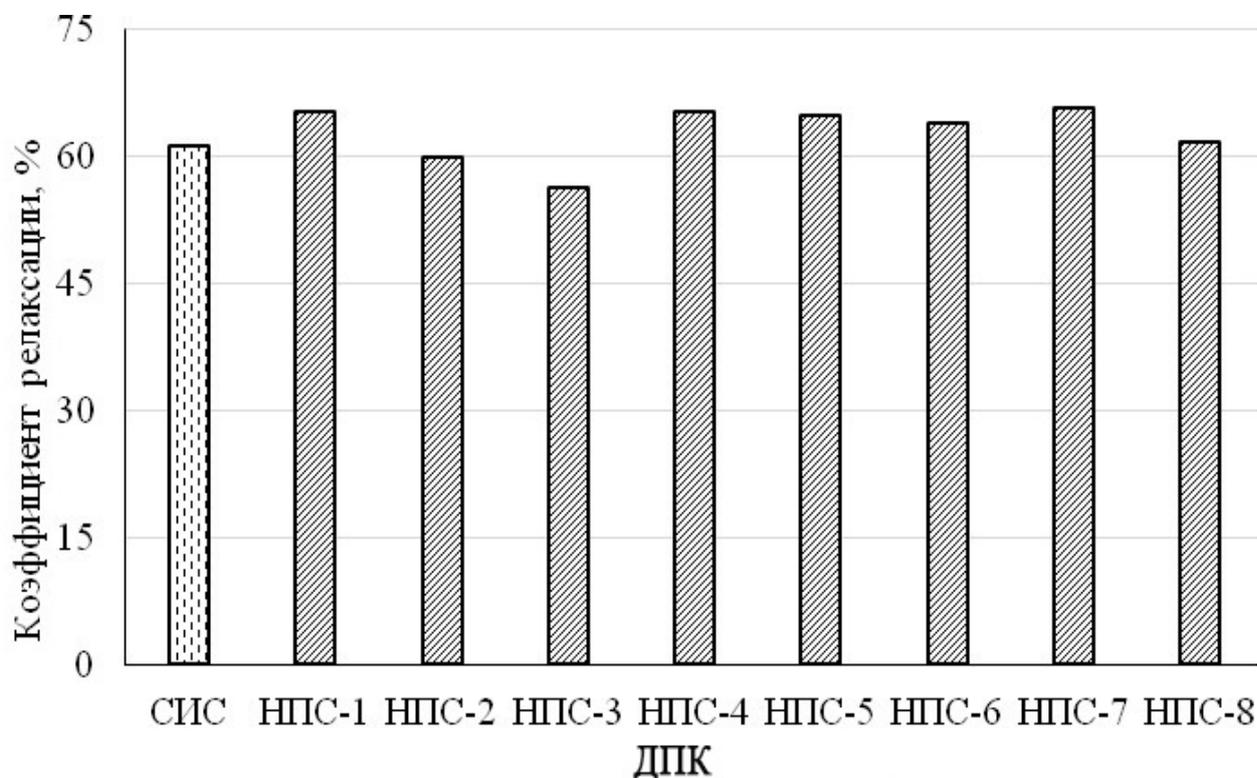


Рисунок 2 — Коэффициент релаксации напряжений резиновых смесей, содержащих исследуемые добавки
Fig. 2 — Stress relaxation coefficient of rubber compounds containing tested additives

обеспечивающей монолитность изделия при сборке и формовании. Так, для обеспечения высокого качества автомобильных шин оптимальный диапазон клейкости полуфабрикатов, обеспечивающий хорошее дублирование всех деталей и позволяющий исключить применение бензина и резинового клея при проведении сборочных операций, находится в пределах 200–350 кПа [2, 6].

Клейкость резиновых смесей характеризует способность двух образцов к прочному соединению. При их соприкосновении происходит взаимодиффузия сегментов Куна или более длинных участков макромолекул с образованием переходного слоя на границе раздела. При этом на прочность склеивания существенное влияние оказывают состав резиновых смесей, их вязкость, а также время и давление формирования контакта. Результаты исследования клейкости наполненных резиновых смесей представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Клейкость исследуемых наполненных резиновых смесей
Table 4 — Tackiness of the tested filled rubber compounds

Наименование добавки	Клейкость, МПа
СИС	0,196
НПС 1	0,175
НПС 2	0,189
НПС 3	0,182
НПС 4	0,203
НПС 5	0,203
НПС 6	0,203
НПС 7	0,161
НПС 8	0,175

Из представленных в табл. 4 данных видно, что при времени контакта резиновых образцов 30 с клейкость эластомерных композиций с исследуемыми НПС изменяется в пределах 0,161–0,203 МПа. При этом значения показателя клейкости наполненных резиновых смесей, содержащих добавки НПС-4, НПС-5 и НПС-6 в равнозначной дозировке, превышают на 3,6% данный показатель образца сравнения, содержащего промышленную смолу. Следует отметить, что при снижении показателя вязкости по Муни резиновых смесей с исследуемыми добавками НПС более, чем на 12,0% выявлено уменьшение показателя клейкости композиций на 3,6–17,9%. Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что существенное влияние на клейкость резиновых смесей оказывает, в первую очередь, химический состав исследуемых НПС, определяющий молекулярные характеристики их олигомерных молекул (форму, длину, гибкость и т. д.), а также совместимость с каучуком.

Заключение

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время НПС представляет собой особый класс низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими

свойствами. Они находят все более широкое применение в качестве ДПК, способных заменить такие продукты природного происхождения, как канифоль, а также для сокращения расхода дефицитных инден-кумароновых, феноло-формальдегидных и других смол.

На основании выполненных экспериментальных исследований установлено, что добавки различных типов НПС изменяют вязкоупругое и релаксационное поведение наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Введение НПС с температурами размягчения 85,4–92,6 °С приводит к некоторому снижению вязкости по Муни резиновых смесей (до 3,8 усл.ед.), облегчению протекания релаксационных процессов в объеме эластомерной матрицы по сравнению с композициями, содержащими промышленный ДПК — смолу СИС. При этом резиновые смеси с данными добавками обладают более высоким показателем технологической клейкости.

Обозначения

ДПК — добавка, повышающая клейкость; НПС — нефтеполимерная смола; СИС — стирольно-инденная смола; СК — синтетический каучук; M_r , усл.ед. Муни — величина крутящего момента; K , усл.ед. Муни — значение крутящего момента на первой секунде после остановки ротора; K_p — коэффициент релаксации; \square — угол наклона касательной к графику релаксации через секунду от начала опыта коэффициент релаксации; τ , с — время.

Литература

1. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
2. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
3. Охотина Н. А., Ведяшкина Д. А., Ильясов М. Ф., Савельчев А. П., Крохина С. С., Мохнаткина Е. Г., Мансуров В. И. Алькорез 2975 – новая технологическая добавка для резиновых смесей. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 104–109.
4. Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Шиман Д. И., Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск: БГУ, 2008. С. 204–245.
5. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
6. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. 224 с.
7. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
8. Гумаров А. Х., Гарипов Р. М., Стоянов О. В. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена нефтеполимерными смолами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 9. С. 71–73.
9. Grant E. Petroleum resins. California: Menlo Park, 1978. 135 p.
10. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 178 p.
11. Benedek I. Pressure-Sensitive Formulation. Utrecht : VSP, 2000. 525 p.
12. Ullmann's Polymers and Plastics / ed. B. Elvers. Weinheim:

- Wiley-VCH, 2016, vol. 4, 1934 p.
13. Simpson R. B. Rubber Basics. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2002. 202 p.
 14. Думский Ю. В., Бутов Г. М., Думский С. Ю., Кострубина Е. В., Кузнецова Н. А., Чередникова Г. Ф. Новый эффективный олигомерный мягчитель шинных резин // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 20–21.
 15. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview // Journal of Macromolecular Science. Part C. Polymer Reviews, 2000, vol. 40, no. 1, pp. 23–49.
 16. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
 17. Новые процессы органического синтеза / под общ. ред. С. П. Черных. М.: Химия, 1989. 400 с.
 18. Salari D., Jodaei A. Petroleum Resin Preparation by Cationic Polymerization of Pyrolysis Gasoline // Iranian Polymer Journal, 2006, vol. 15, no. 1, pp. 55–64.
 19. Dumskii Yu. V., Butov G. M., Cherednikova G. F., Dumskii S. Yu. Synthesis of Petroleum Polymer Resins by Initiated Oligomerization of the C₈/C₉ Gasoline Pyrolysis Fraction // Petroleum chemistry, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 69–71.
 20. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview. Tehran: Iran Polymer Institute, 2000. 45 p.
 21. Мананкова А. А., Бондалетов В. Г. Окисление алифатической нефтеполимерной смолы пероксидом водорода в присутствии ванадата аммония // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХГПИ – 2006): материалы международной конференции (12–15 сентября 2006 г.). Санкт-Петербург: Химиздат, 2006. С. 281.
 22. Ионова Е. И., Ляпков А. А., Бондалетов В. Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 192–197.
 23. Ионова Е. И., Ляпков А. А., Бондалетов В. Г. Сополимеризация дициклопентадиена с инденом под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 151–155.
 24. Ляпков А. А., Бондалетов В. Г., Мельник Е. И., Зяббарова Е. Б. Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄ // Известия Томского политехнического университета. 2013. № 3. С. 95–99.
 25. Patent 6646067 USA. Lewtas K., Garcia M. L., Clark J. H., Wilson K. Petroleum resins and their production with BF₃ catalyst, 2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US6646067> (дата обращения: 11.03.2018).
 26. Chernaya A. N., Filimonova O. N., Nikulin S. S. Modification of Petroleum Polymer Resin from C₉ Fraction with Maleic Acid and its Application to Protecting Treatment of Wood // Russian Journal of applied chemistry, 2007, vol. 89, no. 12, pp. 2169–2173.
 27. Patent 0013060 EP. Lepert A. Carene-modified petroleum resins and their production. 1984.
 28. Patent 1996023845 WO. Macedo A.V. Silane modified petroleum resins. 1996.
 29. Patent 5093433A USA. Chung T., Berluche E., Bock J., Kastrup R. V. Functional polycyclopentadiene resins via hydroboration process. 1992.
 30. Patent 4916192A USA. Hentges S. G. Hydrogenated liquid aliphatic hydrocarbon resins. 1990.
 31. Patent 4952639A USA. Minomiya K., Takahashi A., Murakami K. Novel hydrogenated petroleum resin and process for preparing the same. 1990.
 32. Patent 5128426A USA. Yamasaki O., Tanaka K. Method for producing a high softening point aliphatic petroleum resin. 1992.
 33. Patent 4283518A USA. Iwashita T., Nagano M., Tanaka K. Process for manufacturing a petroleum resin. 1981.
 34. Patent 0134592A3 EP. Lucke W., Beneke H.Dr., Friedrich B. Acid-modified aromatic hydrocarbon resins and process for their preparation. 1986. Patent
 35. Board N. Modern Technology of Synthetic Resins & Their Applications. Delhi: Asia Pacific Business Press Inc., 2000. 660 p.
 36. Patent 20140148550A1 USA. Hayashi T., Takasugi H., Kashima M. Process for producing hydrogenated petroleum resin. 2014.
 37. Patent 0225945B1 EP. Evans M. L., Small A. B. Aromatic high softening point petroleum resin and process for its preparation. 1991.
 38. Patent 6605680B1 USA. Donker C. P. L. C., Gielens E. E. C. G., Verrijzer G. A. Low color, aromatic modified C5 hydrocarbon resins. 2003.
 39. Patent 1995012623A1 WO. Hentges S. G., Jagisch F. C., Smith E. F. Aromatic tackifier resin. 1994.
 40. Патент 2177959 РФ, МПК7 С 08 F 240/00, С 08 F 8/46. Способ получения маленизированных нефтеполимерных смол / В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, С. И. Приходько, И. Г. Антонов; заявитель Томский политехнический университет, ООО «ПироП». N2000107404/04; заявл. 27.03.2000; опубл. 10.01.2002.
 41. Федорова О. Ю., Бокова Е. В., Волгина Т. Н., Мананкова А. А. Окислительная модификация дициклопентадиенсодержащих нефтеполимерных смол // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 756–759.
 42. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Кузнецова Н. А., Беляков М. Е. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы // Каучук и резина. 1988. № 12. С. 30–32.
 43. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Мамедалиев Г. М., Гасанова Ш. И. Сополимеризация алкенилароматических мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом // Доклады Академии наук Азербайджанской ССР. 1968. Т. 24, № 1. С. 11–13.
 44. Сахарова А. В., Мананкова А. А., Бондалетов В. Г. Исследование олигомеризации циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов (12–14 мая 2010 г.). Томск, 2010. С. 187–189.
 45. Шихализаде П. Д., Алиев С. М., Мехтиев С. И., Мурадова М. О. Изучение процесса сополимеризации алкенилароматических углеводородов с эфирами метакриловой кислоты // Азербайджанский химический журнал. 1977. № 3. С. 58–60.
 46. Бондалетов В. Г., Акимова Е. В., Бондалетов О. В., Бондалетова Л. И., Сутягин В. М. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 10. С. 19–24.
 47. Бондалетов О. В., Бондалетова Л. И., Огородников В. Д., Бондалетов В. Г., Сутягин В. М., Гричневская Л. А. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316, № 3. С. 77–82.
 48. Бондалетов О. В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: дис. канд. хим. наук: 02.00.13. Томск, 2011. 158 с.
 49. Бондалетов О. В., Бондалетова Л. И., Тюменцева И. В., Бондалетов В. Г., Сутягин В. М. Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 24–28.
 50. Patent 4100598A1 German. Staeglich P. Dr., Muehlenkamp M. Preparation of aromatic hydrocarbon resins - using unsuitable fractions for resin formation and catalyst of aluminium chloride, hydrogen chloride and alkylated-benzene or -naphthalene. 1992.
 51. Gong Rui-yu, Wang Luo-Li, Liu Jing-Min. Jingxi huagong // Fine Chemicals, 1999, vol. 16, no. 6, pp. 21–24.
 52. Bratychak M., Grypyshyn O., Bazylyak L., Ducháček V. Epoxidized Petroleum Polymeric Resins Synthesis and Polyblend Coupling // Plasty Kauc., 1999, no. 6, pp. 36.
 53. Перфильева С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Юсевич А. И., Трусов К. И. Исследования влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2 (199). С. 92–98.
 54. Юсевич А. И., Трусов К. И., Шашок Ж. С., Перфильева С. А. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017, № 2 (199). С. 147–153.
 55. ГОСТ Р 54552-2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. Введ. 2013-07-01. М.:

- Стандартинформ, 2013. 22 с.
56. Новаков И. А., Вольфсон С. И., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
 57. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
 58. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of raw polymers and compounded rubbers // *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe*, 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436.
 59. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластфикаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
- ## References
1. Pichugin A. M. *Materialovedcheskie aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material Science Aspects of Making Rubber Rubber]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 2008. 383 p.
 2. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh)* [Materials of the rubber industry (information-analytical database)]. Kazan: KGTU Publ., 2010. 506 p.
 3. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow: Khimiya Publ., 1986. 216 p.
 4. Okhotina N. A., Vedyashkina D. A., Il'yazov M. F., Savel'chev A. P., Krokhtina S. S., Mokhnatkina E. G., Mansurov R. I. Al'korez 2975 – novaya tekhnologicheskaya dobavka dlya rezinovykh smesey [Alcherez 2975 is a new technological additive for rubber compounds]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 7, pp. 104–109.
 5. Lesnyak V. P., Gaponik L. V., Shiman D. I., Kostyuk S. V., Kaputsky F. N. Sintez, modifikatsiya i primeneniye neftepolimernykh smol na osnove monomersoderzhashchikh piroliznykh fraktsiy [Synthesis, modification and application of petroleum-polymer resins based on monomer-containing pyrolysis fractions]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* [Chemical problems of creating new materials and technologies]. Minsk: BGU Publ., 2008, pp. 204–245.
 6. Shvarts A. G., Dinzbarg B. N. *Sovmeshchenie kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami* [Combination of rubbers with plastics and synthetic resins]. Moscow: Khimiya Publ., 1972. 224 p.
 7. Dumskiy Yu. V. *Neftepolimernye smoly* [Petropolymer resins]. Moscow: Khimiya Publ., 1988. 168 p.
 8. Gumarov A. Kh., Garipov R. M., Stoyanov O. V. Modifikatsiya pokrytiy na osnove khlorosulfirovannogo polietilena neftepolimernymi smolami [Modification of coatings based on chlorosulfonated polyethylene with petroleum resin resins]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 9, pp. 71–73.
 9. Grant E. *Petroleum resins*. California: Menlo Park, 1978. 135 p.
 10. Mildenberg R., Zander M., Collin G. *Hydrocarbon Resins*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 178 p.
 11. Benedek I. *Pressure-Sensitive Formulation*. Utrecht: VSP, 2000. 525 p.
 12. Ullmann's Polymers and Plastics / ed. B. Elvers. Weinheim: Wiley-VCH, 2016, vol. 4. 1934 p.
 13. Simpson R. B. *Rubber Basics*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2002. 202 p.
 14. Dumskiy Yu. V., Butov G. M., Dumskiy S. Yu., Kostrubina E. V., Kuznetsova N. A., Cherednikova G. F. Novyy effektivnyy oligomernyy myagchitel' shinnykh rezin [New effective oligomeric softener rubber tires]. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2013, no. 5, p. 20–21.
 15. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview. *Journal of Macromolecular Sci. Part C. Polymer Reviews*, 2000, vol. 40, no. 1, pp. 23–49.
 16. Dumskiy Yu. V., No B. I., Butov G. M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum polymer resins]. Moscow: Khimiya Publ., 1999. 312 p.
 17. Serebryakov B. R., Masagutov R. M., Pravdin V. G., Adel'son S. V. *Novye protsessy organicheskogo sinteza* [New processes of organic synthesis]. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 400 p.
 18. Salari D., Jodaei A. Petroleum Resin Preparation by Cationic Polymerization of Pyrolysis Gasoline. *Iranian Polymer Journal*, 2006, vol. 15, no. 1, pp. 55–64.
 19. Dumskii Yu. V., Butov G. M., Cherednikova G. F., Dumskii S. Yu. Synthesis of Petroleum Polymer Resins by Initiated Oligomerization of the C₈/C₉ Gasoline Pyrolysis Fraction. *Petroleum chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 69–71.
 20. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. *Petroleum Resins: An Overview*. Tehran: Iran Polymer Institute, 2000. 45 p.
 21. Manankova A. A., Bondaletov V. G. Okisleniye alifaticheskoy neftepolimernoy smoly peroksidom vodoroda v prisutstvii vanadata ammoniya [Oxidation of an aliphatic petroleum resin with hydrogen peroxide in the presence of ammonium vanadate]. *Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii "Perspektivy razvitiya khimicheskoy pererabotki goryuchikh iskopaemykh"* [Materials of the Intern. Conf. "Prospects for the development of chemical processing of fossil fuels"]. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 2006. pp. 281.
 22. Ionova E. I., Lyapkov A. A., Bondaletov V. G. Zakonomernosti polimerizatsii i sopolimerizatsii stirola pod deystviem tetrakhlorditana [Regularities of polymerization and copolymerization of styrene under the influence of titanium tetrachloride]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Herald], 2009, no. 3, pp. 192–197.
 23. Ionova E. I., Lyapkov A. A., Bondaletov V. G. Sopolimerizatsiya ditsiklopentadiena s indenom pod deystviem tetrakhlorida titana [Copolymerization of dicyclopentadiene with indene under the action of titanium tetrachloride]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Herald], 2010, no. 3, pp. 151–155.
 24. Lyapkov A. A., Bondaletov V. G., Mel'nik E. I., Zybbarova E. B. Sopolimerizatsiya indena s ditsiklopentadienom pod deystviem kataliticheskoy sistemy (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄ [Copolymerization of indene with dicyclopentadiene under the action of a catalytic system (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proc. of Tomsk Polytechnic University], 2013, no. 3, pp. 95–99.
 25. Lewtas K., Garcia M. L., Clark J. H., Wilson K. Petroleum resins and their production with BF₃ catalyst. Patent USA, no. 6646067, 2003. Available at: <https://patents.google.com/patent/US6646067> (accessed 11 March 2018).
 26. Chernaya A. N., Filimonova O. N., Nikulin S. S. Modification of Petroleum Polymer Resin from C₉ Fraction with Maleic Acid and its Application to Protecting Treatment of Wood. *Russian Journal of applied chemistry*, 2007, vol. 89, no. 12, pp. 2169–2173.
 27. Lepert A. Carene-modified petroleum resins and their production. Patent EP, no. 0013060, 1984.
 28. Macedo A. V. Silane modified petroleum resins. Patent WO, no. 1996023845, 1996.
 29. Chung T., Berluche E., Bock J., Kastrup R. V. Functional polycyclopentadiene resins via hydroboration process. Patent USA, no. 5093433A, 1992.
 30. Hentges S. G. Hydrogenated liquid aliphatic hydrocarbon resins. Patent USA, no. 4916192A, 1990.
 31. Minomiya K., Takahashi A., Murakami K. Novel hydrogenated petroleum resin and process for preparing the same. Patent USA, no. 4952639A, 1990.
 32. Yamasaki O., Tanaka K. Metod for producing a high softening point aliphatic petroleum resin. Patent USA, no. 5128426A, 1992.
 33. Iwashita T., Nagano M., Tanaka K. Process for manufacturing a petroleum resin. Patent USA, no. 4283518A, 1981.
 34. Lucke W., Beneke H. Dr., Friedrich B. Acid-modified aromatic hydrocarbon resins and process for their preparation. Patent EP, no. 0134592A3, 1986.
 35. Board N. *Modern Technology of Synthetic Resins & Their Applications*. Delhi: Asia Pacific Business Press Inc., 2000. 660 p.
 36. Hayashi T., Takasugi H., Kashima M. Process for producing hydrogenated petroleum resin. Patent USA, no. 20140148550A1, 2014.
 37. Evans M. L., Small A. B. Aromatic high softening point petroleum resin and process for its preparation. Patent EP, no. 0225945B1, 1991.
 38. Donker C. P. L. C., Gielens E. E. C. G., Verrijzer G. A. Low color, aromatic modified C5 hydrocarbon resins. Patent USA, no. 6605680B1, 2003.
 39. Hentges S. G., Jagisch F. C., Smith E. F. Aromatic tackifier resin. Patent WO, no. 1995012623A1, 1994.
 40. Bondaletov V. G., Bondaletova L. I., Prihod'ko S. I., An-

- tonov I. G. Sposob polucheniya maleinizirovannykh neftepolimernykh smol [A method for producing maleized petroleum polymer resins]. Patent RF, no. 2177959, 2002.
41. Fedorova O. Yu., Bokova E. V., Volgina T. N., Manankova A. A. Okislitel'naya modifikatsiya ditsiklopentadiensoderzhashchikh neftepolimernykh smol [Oxidative modification of dicyclopentadiene-containing petroleum polymer resins]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic research], 2013, no 8-3. pp. 756–759.
 42. Dumskiy Yu. V., Cherednikova G. F., Kuznetsova N. A., Belyakov M. E. Sintez modifitsirovannoy neftepolimernoy smoly [Synthesis of modified petroleum resin]. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 1988, no. 12. pp. 30–32.
 43. Ismaylov R. G., Aliev S. M., Mamedaliev G. M., Gasanova Sh. I. Sopolimerizatsiya alkenilaromaticeskikh monomeroov produktov piroliza s akrilonitrilom, vinilatsetatom i divinilom [Copolymerization of alkenyl aromatic monomers of pyrolysis products with acrylonitrile, vinyl acetate and divinyl]. *Doklady Akademii nauk Azerbaydzhanskoj SSR* [Reports of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR], 1968, vol. 24, no. 1. pp. 11–13.
 44. Sakharova A. V., Manankova A. A., Bondaletov V. G. Issledovanie oligomerizatsii tsiklopentadienovoy fraktsii zhidkikh produktov piroliza [Investigation of the oligomerization of the cyclopentadiene fraction of liquid pyrolysis products]. *Materialy XI Vserossiyskoj nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov i aspirantov "Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke"* [Materials of the XI All-Russian Scientific and Practical Conference of Students and PhD Students "Chemistry and Chemical Technology in the 21st Century"]. Tomsk, 2010. pp. 187–189.
 45. Shikhalizade P. D., Aliev S. M., Mekhtiev S. I., Muradova M. O. Izuchenie protsessy sopolimerizatsii alkenilaromaticeskikh uglevodorodov s efirami metakrilovoy kisloty [Study of the copolymerization of alkenyl aromatic hydrocarbons with methacrylic acid esters]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskij zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 1977, no. 3. pp. 58–60.
 46. Bondaletov V. G., Akimova E. V., Bondaletov O. V., Bondaletova L. I., Sutyagin V. M. Sintez modifitsirovannoy metilmetakrilatom neftepolimernoy smoly [Synthesis of a methyl methacrylate modified petroleum resin]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2008, no. 10. pp. 19–24.
 47. Bondaletov O. V., Bondaletova L. I., Ogorodnikov V. D., Bondaletov V. G., Sutyagin V. M., Grichnevskaya L. A. Ispol'zovanie tsiklopentadienovoy fraktsii zhidkikh produktov piroliza v sinteze modifitsirovannykh neftepolimernykh smol [Use of the cyclopentadiene fraction of liquid pyrolysis products in the synthesis of modified petroleum polymer resins]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 2010, vol. 316, no. 3. pp. 77–82.
 48. Bondaletov O. V. Poluchenie modifitsirovannykh neftepolimernykh smol na osnove razlichnykh fraktsiy zhidkikh produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ya. Diss. kand. khim. nauk [Preparation of modified petroleum polymer resins based on various fractions of liquid pyrolysis products of hydrocarbon feedstocks. Dr. chem. sci. diss.]. Tomsk, 2011. 158 p.
 49. Bondaletov O. V., Bondaletova L. I., Tyumentseva I. V., Bondaletov V. G., Sutyagin V. M. Sopolimerizatsiya zhidkikh produktov piroliza I akrilovykh monomeroov [Copolymerization of liquid pyrolysis products and acrylic monomers]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Herald], 2009, no. 3. pp. 24–28.
 50. Staeglich P. Dr., Muehlenkamp M. Preparation of aromatic hydrocarbon resins – using unsuitable fractions for resin formation and catalyst of aluminium chloride, hydrogen chloride and alkylated-benzene or -naphthalene. Patent German, no. 4100598A1, 1992.
 51. Gong Rui-yu, Wang Luo-Li, Liu Jing-Min. Jingxi huagong. *Fine Chemicals*, 1999, vol. 16, no. 6. pp. 21–24.
 52. Bratychak M., Grypyshyn O., Bazylyak L., Ducháček V. Epoxidized Petroleum Polymeric Resins Synthesis and Polyblend Coupling. *Plasty Kauc.*, 1999, no. 6. pp. 36.
 53. Perfil'eva S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Yusevich A. I., Trusov K. I. Issledovaniya vliyaniya neftepolimernykh smol na svoystva nenapolnennykh elastomernykh kompozitsiy [Investigations of the effect of petroleum-polymer resins on the properties of unfilled elastomeric compositions]. *Trudy BGTU. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geokologiya* [Proceedings of BSTU. Chemical Technologies, Biotechnology, Geocology], 2017, no. 2 (199). pp. 92–98.
 54. Yusevich A. I., Trusov K. I., Shashok Zh. S., Perfil'eva S. A. Poluchenie neftepolimernoy smoly s zadannymi svoystvami iz tyazheloy smoly piroliza [Preparation of a petroleum polymer resin with predetermined properties from a heavy pyrolysis resin]. *Trudy BGTU. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geokologiya* [Proceedings of BSTU. Chemical Technologies, Biotechnology, Geocology], 2017, no. 2 (199). pp. 147–153.
 55. GOST R 54552-2011. Kauchuki i rezinovyie smesi. Opredelenie vyazkosti, relaksatsii napryazheniya i kharakteristik podvulkanizatsii s ispol'zovaniem viskozimetra Muni [State Standard R 54552-2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer]. Moscow: Standartinform Publ., 2013. 22 p.
 56. Novakov I. A., Vol'fson S. I., Novopol'tseva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow: Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
 57. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan: KGTU Publ., 2002. 604 p.
 58. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of raw polymers and compounded rubbers // *Kautschuk. Gummi. Kunststoffstoffe*, 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436.
 59. Barshteyn R. S., Kirilovich V. I., Nosovskiy Yu. E. *Plastifikatory dlya polimerov* [Plasticizing agents for polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 200 p.

Поступила в редакцию 04.07.2018

© Ж. С. Шашок, С. А. Перфильева, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, А. И. Юсевич, 2019