

УДК 678.049

ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ (ОБЗОР)

Ж. С. ШАШОК, А. В. ЛЕШКЕВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Е. П. УСС⁺

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

В обзоре изложены основные принципы совмещения пластификаторов с эластомерами, а также известные концепции и способы пластификации. Приведена классификация пластификаторов, используемых в резиновой промышленности. Рассмотрены экологические аспекты применения пластификаторов в составе эластомерных материалов. Показана актуальность переработки вторичного сырья, а именно отработанных масел, которые могут быть использованы для получения ценных нефтепродуктов. Особое внимание уделено особенностям применения пластифицирующих добавок, полученных на основе отработанных автомобильных масел, в составе эластомерных композиций.

Проанализировано влияние продукта переработки отработанного масла ДВЧ с модифицирующей присадкой (производство ИООО «ДВЧ-Менеджмент», г. Минск, Беларусь) в сравнении с промышленным маслом И-20 на технологические характеристики и физико-механические свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе полиизопренового каучука SKI-3. Установлена связь свойств эластомерных композиций с качественным и количественным содержанием пластификатора.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, пластификация, вторичное нефтехимическое сырье, отработанное масло, вязкость по Муни.

PLASTIFYING ADDITIVES IN ELASTOMER COMPOSITIONS (REVIEW)

ZH. S. SHASHOK, A. V. LESHKEVICH, N. R. PROKOPCHUK, E. P. USS⁺

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

The review deals with physical and chemical essence of processes of plasticization and softening of elastomers, describes basic principles of combining plasticizers with elastomers and well-known concepts and methods of plasticization. The existing classifications of plasticizers used in the rubber industry are given. The ecological aspects of the use of plasticizers in elastomer materials is presented. Currently, the actual issue is the involvement in the production of secondary raw materials, namely waste oils, which after processing represent a raw material base for obtaining valuable petroleum products. Particular attention is paid to the features of using plasticizing additives based on waste car oils in elastomer compositions.

The effect of product of waste oil processing DVCH with a modifying additive (production of FLLC "DVCH-Management", Minsk, Belarus) in comparison with industrial oil I-20 on technological, physical and mechanical properties of unfilled elastomer compositions based on polyisoprene rubber SKI-3 is analyzed. The relationship of elastomer compositions properties with the qualitative and quantitative content of the plasticizer based on secondary petrochemical raw materials is established.

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

Keywords: rubber, rubber compound, plasticization, secondary petrochemical raw materials, waste oil, Mooney viscosity.

Введение

Пластификация является одним из наиболее ранних методов структурного модифицирования полимеров, который начали применять в промышленности, когда практическое использование нашли химически модифицированные природные полимеры, такие как нитраты и ацетаты целлюлозы. Однако, этот метод не утратил своего значения и до настоящего времени, поскольку позволяет, варьируя состав и природу пластификатора, существенно улучшать перерабатываемость полимеров, изменять их релаксационные характеристики и весь комплекс их свойств [1].

В резиновой промышленности в качестве мягчителей и пластификаторов используются продукты переработки нефти, каменного угля, сланцев, веществ растительного происхождения и т. д. Наиболее широкое применение для этих целей находят минеральные масла и экстракты селективной очистки масел, мазуты, гудроны, битумы, вазелины, парафины, церезины, кубовые остатки процессов нефтепереработки [2].

Нефтяные (минеральные) масла, применяемые в резиновых изделиях, являются источниками канцерогенных полициклических ароматических углеводородов. В связи с этим, изучение токсических и канцерогенных свойств сырья и материалов, применяемых для изготовления шин, и поиск альтернативных экологически безопасных материалов приобретают особую актуальность [3].

В связи с увеличением количества автотранспорта актуален вопрос переработки отработанных масел. Отработанные моторные масла токсичны и канцерогенны, имеют невысокую степень биоразлагаемости (10–30%), являются существенным источником загрязнения окружающей среды, так как сливание их в почву и водоемы в настоящее время превышает по объему аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче, транспортировании и переработке, а при их утилизации методом сжигания происходит загрязнение атмосферы диоксидом серы, хлорорганическими соединениями, тяжелыми металлами и др. [4].

Отработанные масла потенциально являются ценным стратегическим сырьем, поскольку при надлежащей их переработке можно получить как восстановленные масла, пригодные для повторного использования, так и другие ценные нефтехимические продукты. Отработанное масло — это не отходы, а ресурс, который можно и необходимо использовать, в частности, путем создания альтернативных продуктов для эластомеров. Рациональное использование вторичного сырья в качестве основного позволит не только снизить неблагоприятное воздействие на окружающую среду, но и обеспечить значительный экономический эффект [5].

Пластификация и смягчение полимеров

Пластификация и смягчение относятся к чисто физическому модифицированию полимеров, способствующему уменьшению вязкости системы, повышению гибкости макромолекул и подвижности упорядоченных макромолекулярных структур за счет ввода в полимер низкомолекулярных материалов [6].

Молекулы пластификатора, распределяясь между макромолекулами в свободном объеме и далее их раздвигая, облегчают подвижность любых фрагментов цепей. Внешне это проявляется в уменьшении твердости, жесткости, увеличении относительного удлинения, эластичности и морозостойкости полимеров и полимерных изделий; иногда возрастает динамическая и ударная прочность [6].

Пластифицированные системы являются термодинамически устойчивыми и обратимыми, поэтому условием растворения является уменьшение изобарно-изотермического потенциала [7, 8], т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где ΔG , Дж/моль — изменение свободной энергии Гиббса; ΔH , Дж/моль — изменение энтальпии; T , К — температура; ΔS , Дж/К·моль — изменение энтропии.

Следовательно, процессу смешения благоприятствуют положительные тепловые эффекты ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии. Реально картина термодинамического описания процесса взаиморастворения несколько сложнее. Выделяют три случая самопроизвольного растворения полимера [9]:

– $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ — энергетический и энтропийный факторы действуют в одном направлении, т. е. при растворении выделяется тепло и увеличивается число конформаций цепи полимера;

– $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ — при растворении выделяется тепло, но повышается жесткость цепи и уменьшается число возможных ее конформаций, что реализуется только для растворов; для пластифицированных полимеров нижняя критическая температура растворения не характерна;

– $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ — поглощение тепла препятствует, а увеличение гибкости цепи способствует совместимости компонентов; система гомогенна при повышенных температурах приготовления, но расслаивается при хранении и эксплуатации изделий.

В соответствии с классическими представлениями о процессе пластификации характер изменения температур стеклования (T_c) и текучести ($T_{тек}$) полимеров приведен на рис. 1.

По одному из вариантов, добавление низкомолекулярного вещества приводит к одновременному снижению T_c и $T_{тек}$ полимера (рис. 1, а, кривая 2). В этом случае низкомолекулярная добавка называется

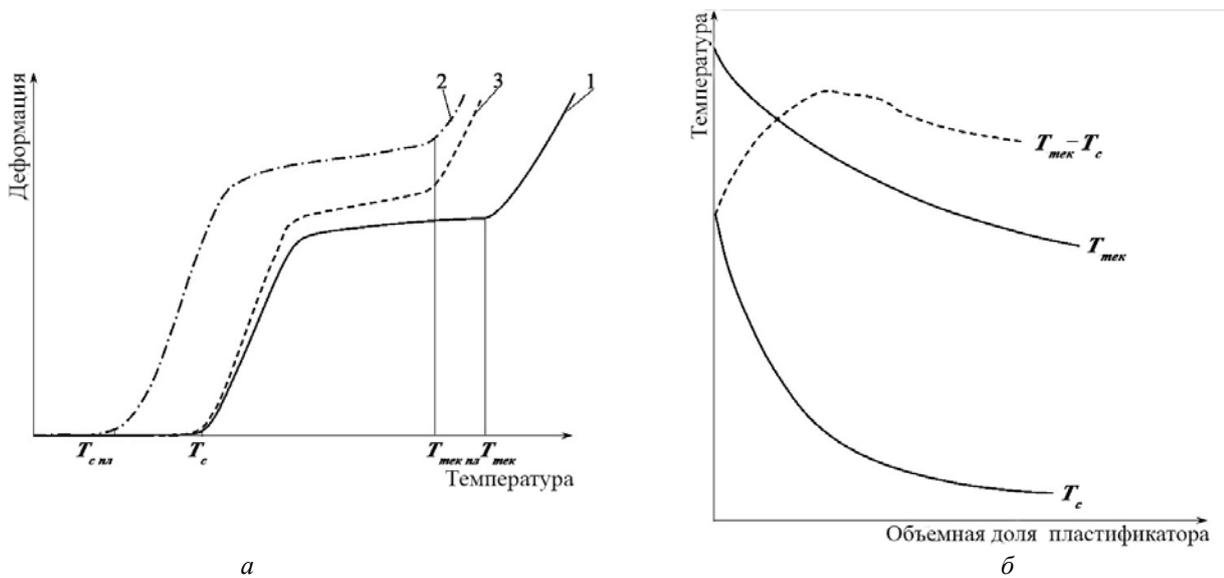


Рисунок 1 — Характерные термомеханические кривые (а) и зависимости температуры стеклования (T_c) и текучести ($T_{тек}$) полимера (б): 1 – исходный полимер; 2 – полимер, содержащий пластификатор; 3 – полимер, содержащий мягчитель
 Fig. 1 — Characteristic thermomechanical curves (a) and the dependences of heat resistance (T_g and T_f) upon plasticizing the polymer (б): 1 – starting polymer; 2 – polymer containing plasticizer (T_{gpl} , T_{fpl}); 3 – polymer containing softener

пластификатором. По второму варианту (рис. 1, а, кривая 3), добавка не изменяет T_c , но снижает $T_{тек}$ полимера. В этом случае низкотемпературные свойства (морозостойкость) полимера не повышаются, но улучшается его обрабатываемость и текучесть. Низкомолекулярные вещества подобного типа называют мягчителями [10, 11].

В случае пластификатора взаимосвязь T_c и $T_{тек}$ описывается сложной зависимостью (рис. 1, б): вначале область высокоэластичности ($T_{тек}-T_c$) расширяется, но дальнейшее добавление пластификатора приводит к снижению градиента значений T_c при примерно неизменном ходе кривой $T_{тек}$. Область высокоэластичности сужается. В предельном случае происходит слияние

T_c и $T_{тек}$, а полимер из стеклообразного сразу переходит в вязкотекучее состояние. Добавление мягчителя не приводит к снижению T_c полимера, поэтому зона высокоэластичности сужается за счет снижения $T_{тек}$ вплоть до ее слияния с T_c (рис. 2, кривая 2') [10, 11].

Более правильным было бы разделение общего процесса пластификации на два явления: пластификации в классическом варианте (рис. 2, а) и смягчения (рис. 2, б). Однако, в технической литературе установился единый термин «пластификация», охватывающий оба явления [12].

Для регулирования реологических свойств резиновых смесей в их состав вводят алифатические, ароматические, нафтеновые углеводороды.

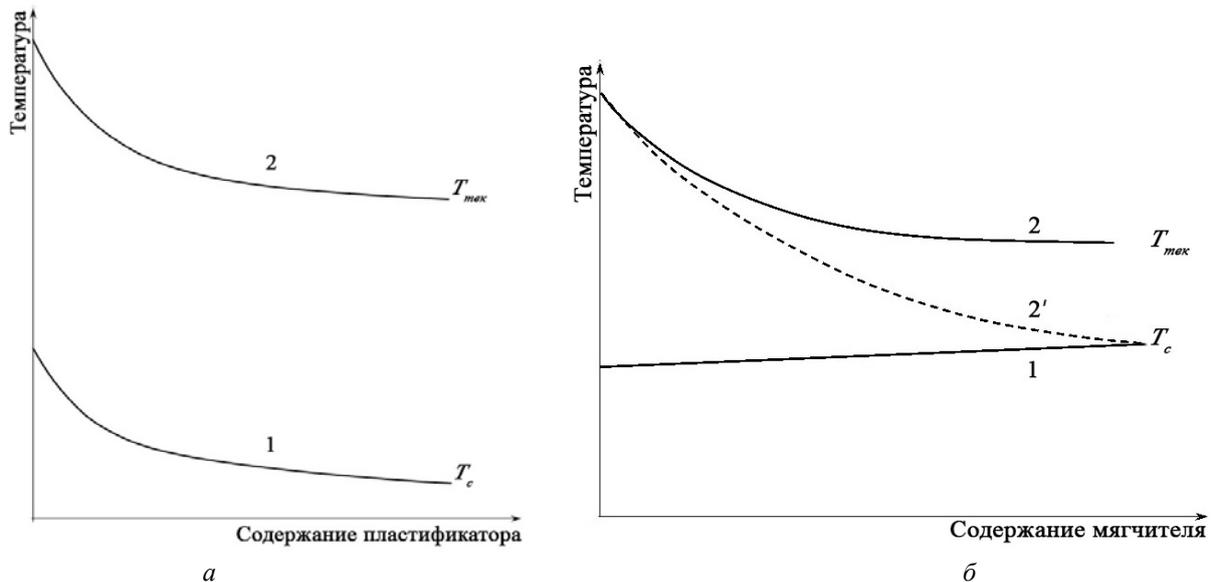


Рисунок 2 — Характерные зависимости T_c и $T_{тек}$ полимера от концентрации пластификатора (а) или мягчителя (б): 1 – T_c ; 2, 2' – $T_{тек}$
 Fig. 2 — Characteristic dependences of T_{gpl} , T_{fpl} on the concentration of plasticizer (a) or softener (б): 1 – glass transition temperature; 2, 2' – flow temperature

Однако, в случае применения указанного типа веществ для достижения требуемого комплекса реологических характеристик необходимо вводить их в рецептуру резиновых смесей в больших дозировках [13].

Основными факторами, влияющими на эффективность пластифицирующего действия, являются химическое строение полимера и пластификатора, их термодинамическая совместимость, объем и форма молекул пластификатора, способность макромолекул к конформационным превращениям (их гибкость) [6, 14, 15]. Так, влияние природы полимера проявляется следующим образом: чем более жесткая цепь, тем эффективность пластификатора выше. У полимеров с высокой жесткостью цепей, температура стеклования которых лежит в области очень высоких температур и даже выше температуры термического разложения, введение 30–40 мас.% пластификатора может привести к снижению T_c на 100–120 °С. В то же время у каучуков, гибкоцепных полимеров, T_c которых и так низка (до –70 °С), введение пластификатора может привести лишь к небольшому снижению T_c на 10–20 °С [9].

Большое значение при выборе пластификаторов придают его стоимости, а также доступности исходного сырья, используемого для синтеза. Кроме того, учитывают химическую структуру каучука, его ненасыщенность, полярность, конечное назначение изготавливаемого резинового изделия и условия его эксплуатации [16].

Совместимость пластификаторов с эластомерами

Одним из условий, определяющих возможность практического применения низкомолекулярного вещества в качестве пластификатора, является его совместимость с эластомером [17].

Понижение T_c является результатом взаимодействия полярных молекул пластификатора с полярными группами эластомера. При этом каждая молекула пластификатора блокирует, как правило, одну полярную группу эластомера, экранируя ее взаимодействие с другими. Таким образом, для одинакового снижения температуры стеклования необходимо ввести в эластомер одинаковое число молей пластификатора. Эта закономерность достаточно строго соблюдается лишь при использовании в качестве пластификаторов полярных низкомолекулярных веществ относительно простого строения.

В неполярных однородных по составу эластомерах любое место цепи энергетически равноценно, и поэтому чем больше поглощено пластификатора, тем больше участков полимерных цепей будет выключено из взаимодействия друг с другом и тем легче перемещение сегментов макромолекул [8].

При подборе пластификаторов следует учитывать присутствие в его молекуле двойных связей, которые улучшают его совместимость с каучуком. Исключение составляет бутилкаучук. Пластификаторы, молекулы которых имеют линейное строение, более эффективны, чем пластификаторы разветвленного строения [18]. Не все пластификаторы хо-

рошо совмещаются с каучуком. Совместимость пластификатора с каучуком определяется по набуханию каучука в пластификаторе: чем больше набухание, тем лучше совместимость [19].

Если пластификатор не имеет сродства к эластомеру, он самопроизвольно не проникает в эластомер, и набухание не происходит. Образующаяся коллоидная система является термодинамически и агрегативно неустойчивой и поэтому может расслаиваться. Расслаивание может происходить сразу же после смешения, но в большинстве случаев, вследствие высокой вязкости системы, расслаивание происходит медленно, иногда даже при хранении изделия, иногда — в процессе эксплуатации [20].

Тем не менее, в случае значительного различия параметров растворимости эластомера и пластификатора при отсутствии их взаимодействия может наблюдаться ограниченная совместимость, которая увеличивается с повышением температуры. Введение ограниченно совместимого пластификатора в количестве существенно выше предела его совместимости с эластомером, приводит к выпотеванию избыточного количества пластификатора на поверхности эластомера, что, безусловно, снижает качество резиновых изделий [21].

Однако, пластификаторы (жирные кислоты, парафины и др.), обладающие ограниченной совместимостью с каучуком, но вовлеченные в эластомер в технологически обоснованном количестве, играют существенную роль при получении резины: при введении их в смесь уменьшается прилипание резиновых смесей к поверхности оборудования, облегчается формование и улучшается поверхность формованной резиновой смеси. В отдельных случаях такие пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов в каучуке [17].

Важнейшие типы пластификаторов и особенности их влияния на свойства эластомерных композиций

В связи с тем, что единая классификация пластификаторов отсутствует [16], условно их можно разделить на две группы:

– собственно пластификаторы — вещества, которые хорошо совмещаются с каучуками, существенно понижают их T_c и улучшают эластические и низкотемпературные характеристики резин;

– технологические добавки — вещества, которые облегчают изготовление и технологическую переработку резиновых смесей и снижают их $T_{тек}$, сообщают некоторые специфические свойства резинам, но существенно не влияют на низкотемпературные свойства эластомеров.

В резиновой промышленности наиболее распространена классификация пластификаторов по их происхождению [22]:

- вещества, получаемые из нефти;
- продукты переработки каменного угля;
- вещества растительного и животного происхождения;

– синтетические пластификаторы.

Продукты переработки нефти — это жидкие или твердые углеводороды, получающиеся на заключительных стадиях переработки нефти в качестве низкосортного и дешевого сырья и используемые ограниченно в производстве неответственных резинотехнических изделий (РТИ). В зависимости от источника и способа получения, состава и физических свойств они существенно различаются по своему действию и применению в резиновых смесях [8].

Нефтяные технологические масла (НТМ) являются наиболее применяемыми компонентами из продуктов переработки нефти и по совокупному объему использования при производстве РТИ занимают третье место после каучуков и технического углерода. Это определяет их важную роль во влиянии на свойства резин [23]. НТМ представляют собой сложную смесь углеводородных молекул различного строения. Специфика и сложный состав масел исключает возможность их разделения на индивидуальные углеводороды, поэтому о химическом составе НТМ можно судить по групповому составу, т. е. по содержанию отдельных групп углеводородов [17]. НТМ находят применение при производстве маслосодержащих синтетических каучуков. Введение НТМ в каучук способствует понижению его вязкости, и, как следствие, гомогенному распределению ингредиентов вулканизирующей системы в объеме образца [24], что обуславливает падение модуля упругости и предела прочности, тогда как удлинение при разрыве возрастает при одной и той же концентрации серы.

В состав нефтяных масел могут входить следующие продукты, оказывающие существенное влияние на их потребительские свойства: летучие вещества, полярные компоненты, асфальтены, воски. Низкомолекулярные компоненты, присутствующие в НТМ, могут оказывать отрицательное влияние на характеристики сопротивления старению резин.

В соответствии с ASTM D2226 НТМ для резиновой промышленности делятся на 4 типа в зависимости от состава: 101 — высокоароматическое; 102 — ароматическое; 103 — нафтеновое или циклопарафиновое; 104 — парафиновое масло (табл. 1) [25].

Таблица 1 — Классификация нефтяных масел
Table 1 — Classification of petroleum oils

Обозначение	Тип масла	Максимальное содержание асфальтенов, %	Максимальное содержание полярных компонентов, %	Содержание насыщенных углеводородов, %
101	Высокоароматическое	0,75	25	≤20,0
102	Ароматическое	0,50	12	20,1–35,0
103	Нафтеновое	0,30	6	35,1–65,0
104	Парафиновое	0,10	1	≥65,0

НТМ, различающиеся по групповому составу, отличаются по своему действию в резинах. Ароматические масла содержат до 20% токсичных легколетучих компонентов, мигрирующих на поверхность резин в процессе сильного разогрева, а именно: при вулканизации и при эксплуатации изделий [26, 27].

Ароматические углеводороды, как правило, хорошо совмещаются с ненасыщенными неполярными каучуками: цис-1,4-полиизопреновым каучуком (СКИ), цис-1,4-полибутадиеновым каучуком (СКД), бутадиен-стирольным каучуком (БСК). Умеренно понижают вязкость резиновых смесей, улучшают их клейкость, незначительно изменяют прочностные свойства вулканизатов даже при большом (до 30 мас.ч.) содержании. Однако, ароматические НТМ уменьшают показатели эластических свойств резин, особенно при низких температурах; повышают теплообразование при многократных деформациях; изменяют окраску, поэтому их нельзя применять в цветных резинах. Ароматические НТМ широко используются при производстве маслосодержащих каучуков и как разбавители резиновых смесей [8].

НТМ с преобладанием парафиновых углеводородов имеют ограниченный предел совместимости с каучуками общего назначения и при введении в больших количествах (20 мас.ч.) понижают прочностные характеристики резин. Кроме того, они способствуют снижению вязкости и ухудшению клейкости резиновых смесей, однако, улучшают показатели эластических свойств резин при пониженных температурах и снижают теплообразование при динамических нагрузках. Следует отметить, что эти масла, как правило, не вызывают изменения окраски цветных резин [8]. НТМ с преобладанием нафтеновых углеводородов по своему действию в резинах занимают промежуточное положение между парафинами и ароматическими НТМ [8].

Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и в некоторых случаях позволяет улучшить их динамическую выносливость, эластичность, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др. В то же время при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжения при заданном удлинении и твердость резины [28].

В работе [29] для подбора оптимального пластификатора резиновых смесей на основе синтетических каучуков и с целью разработки требований к их свойствам и составу (групповому и химическому) исследованы различные типы НТМ (ароматические, нафтеновые и нафто-ароматические), полученные из дистиллятов и остатков сернистых нефтей. По результатам исследований установлено, что НТМ, содержащие большой процент ароматических углеводородов, легче вовлекаются в смеси на основе маслосодержащего БСК (СКМС-30АРКМ-15) и СКД каучуков и требуют меньше времени на их распределение. В присутствии этих масел техниче-

ский углерод хорошо диспергируется в каучуке. Улучшение технологических свойств резиновых смесей на основе этих каучуков связано с хорошей совместимостью с ароматическими углеводородами. НТМ, содержащие нафтеновые углеводороды, ухудшают прочностные характеристики вулканизатов и несколько улучшают их эластические свойства. Прочностные свойства вулканизатов заметно ухудшаются по мере увеличения содержания нафтеновых углеводородов в масле и, как следствие, снижения содержания ароматических углеводородов, независимо от исходного сырья, взятого для получения мягчителя, и типа эластомера в резине. Следует отметить, что существенным недостатком ароматических масел, по сравнению с нафтеновыми и нафтенароматическими, является их негативное влияние на термоокислительную стойкость резин, о чем свидетельствует изменение ползучести резин, содержащих различные типы НТМ [29].

В работе [30] исследовано влияние группового химического состава масла ПН-6 на эксплуатационные свойства БСК, полученного эмульсионной полимеризацией. Установлено, что с увеличением содержания в масле ПН-6 парафино-нафтеновых углеводородов возрастает пластичность смесей и эластичность вулканизатов. Показатели разрывной прочности и сопротивления раздиру резин зависят, главным образом, от содержания ароматических углеводородов в НТМ. При большом их содержании эти показатели возрастают.

Увеличение содержания в масле ПН-6 ароматических углеводородов, особенно средних, способствовало повышению усталостных характеристик резин вследствие хорошего диспергирования технического углерода. Обобщение результатов исследования показало, что необходимая пластичность резиновых смесей и требуемые физико-механические свойства вулканизатов можно получить при содержании парафино-нафтеновых углеводородов в масле ПН-6 в пределах 12–14%. Количество средних ароматических углеводородов в этом случае колеблется в пределах 55–65% [30].

Известен [31] нефтяной пластификатор НП-1 для производства шин и РТИ. Данный пластификатор изготавливают на основе смесей экстрактов селективной очистки масел и тяжелых нефтяных остатков. Появление данного мягчителя решает назревающую проблему с поставщиками масла ПН-6ш — основного мягчителя шинных смесей. Дело в том, что ПН-6ш является смесью экстрактов селективной очистки масляных фракций переработки нефти, а нефтеперерабатывающая отрасль сейчас активно развивает гидрогенизационные процессы вместо экстрактивных. Немаловажным является более низкая стоимость нового мягчителя.

В качестве пластификаторов, наиболее универсальных для резиновых смесей на основе каучуков общего назначения, а также при производстве маслonaполненных каучуков, используются ароматические НТМ типов 101 и 102. НТМ 101 и 102 хорошо

совмещаются с каучуками общего назначения, улучшают перерабатываемость резиновых смесей и обеспечивают высокий комплекс упругопрочностных показателей резин [12]. До настоящего времени, НТМ типов 101 и 102 представляли собой дистиллятные (DAE – distillate aromatic extract) или остаточные (RAE – residual aromatic extract) экстракты селективной очистки масел, а также их смеси [32]. Однако, DAE и RAE содержат большое количество полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), восемь из которых являются наиболее канцерогенными.

ПАУ — это соединения, состоящие из нескольких незамещенных бензольных колец или колец, содержащих функциональные группы, как в самом кольце, так и в боковой цепи. Основными источниками загрязнения окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами являются предприятия энергетического комплекса, автомобильный транспорт, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, поскольку ПАУ образуются во всех высокотемпературных процессах, связанных со сжиганием и переработкой органического сырья: нефтепродуктов, угля, древесины, мусора и др. [33].

В настоящее время во всех странах принимаются все более жесткие законодательные меры по ограничению использования материалов и сырья, содержащих ПАУ. Так, согласно нормативным документам Евросоюза [31, 35], самые жесткие ограничения – величина предельно допустимой концентрации ПДК = 0,00015 мг/м² – накладываются на содержание восьми наиболее канцерогенных представителей ПАУ: бензо(а)пирена, бензо(е)пирена, бензо(а)антрацена, хризена, бензо(б)флуорантена, бензо(г)флуорантена, бензо(к)флуорантена и дибензо(а,г)антрацена.

Согласно международной классификации масел-пластификаторов по способу переработки НТМ разделяют на RAE (residual aromatic extract), DAE (distillate aromatic extract), TDAE (treated distillate aromatic extract) и MES (mild extracted solvent).

Содержание ПАУ в различных марках НТМ варьируется в достаточно широких пределах. Зарубежными исследованиями установлено, что к наиболее канцерогеноопасным относятся фракции перегонки нефти, содержащие 4–6 ядерные ПАУ, в которых концентрация бензо(а)пирена или бензо(а)антрацена составляет 0,4%. По имеющимся данным, наибольшее количество различных ПАУ содержат ароматические НТМ (RAE, DAE).

В хорошо очищенных НТМ (TDAE, MES) содержание бензо(а)пирена обычно не превышает 1 части на миллион и такие масла не относятся к канцерогенным.

В шинной промышленности России применяются в основном ароматические НТМ, получаемые компаундированием экстрактов селективной очистки нефти и являющиеся потенциальными источниками ПАУ. Согласно директиве ЕС 2005/69/ЕС за-

прещено использование НТМ, в которых содержание отдельных ПАУ превышает 1 мг/кг, в связи с этим рекомендована замена НТМ типа RAE и DAE, на TDAE и MES [36].

С точки зрения совместимости с каучуками общего назначения наилучшими свойствами обладают НТМ типов TDAE и TRAE. За рубежом в процессе селективной очистки НТМ получают масла-мягчители классов TDAE и TRAE, отличающиеся пониженным содержанием полициклической ароматики по сравнению с НТМ из Российской Федерации, то есть они являются более экологичными [37].

Каменноугольные смолы, побочные продукты коксования углей, представляют собой смесь твердых и жидких углеводородов, в которых диспергировано значительное количество свободного углерода (12–30%). Эти смолы при введении в резиновые смеси растворяют серу, задерживая таким образом ее выцветание. Наиболее широкое распространение из продуктов переработки каменного угля получили [8]:

– инден-кумароновые смолы (ИКС) — продукты полимеризации кумарона и индена с температурой размягчения 105, 90, 80 и 70 °С (типы В, Г, Д и Е соответственно); молекулярная масса от 700 ед. и выше; используются для улучшения клейкости резиновых смесей на основе каучуков общего назначения в дозировках около 5 мас.ч.; окрашивают резины;

– стирольно-инденовые смолы (СИС) — вулканизаты, содержащие СИС; имеют более высокие значения модулей, твердости, меньшее относительное удлинение при разрыве, по сравнению с вулканизатами, содержащими инден-кумароновые смолы; имеют аналогичные ИКС свойства и назначение [17, 38, 39].

Несмотря на некоторое различие во влиянии на свойства резин, СИС и ИКС одинаково широко применяются при производстве резин [40].

В связи с возрастающей дефицитностью нефти и нефтехимического сырья и поиском возобновляемых сырьевых источников для материалов резинового производства, расширяются ассортимент и объемы применения в резиновой промышленности продуктов растительного происхождения, в том числе растительных масел [23]. Наблюдается ежегодный рост производства растительных масел, во многом связанный с мировыми тенденциями по снижению использования ископаемого сырья в пользу возобновляемого [41].

Наряду с хорошо зарекомендовавшими себя эпоксицированными растительными маслами в качестве пластификаторов-стабилизаторов галогенсодержащих эластомеров [42, 43], все большее внимание уделяется продуктам на основе отходов переработки растительного сырья, показывающим неплохие результаты при использовании в резиновых смесях на основе полярных каучуков [44, 45].

Из продуктов растительного происхождения в резиновой промышленности применяются канифоль [8, 23], сосновая смола [34], а также некоторые растительные масла и продукты их переработки [15, 46, 47].

В резиновых смесях в качестве пластификаторов, понижающих T_c каучуков и улучшающих 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 [36]. Сложные эфиры, получаемые взаимодействием различных спиртов с кислотами, обладают хорошими пластифицирующими свойствами и способностью повышать морозостойкость вулканизатов. Они хорошо совмещаются с полярными каучуками, при этом устраняется выпотевание пластификатора на поверхность. Особенно широкое применение получили дибутилфталат, дибутилсебацат и трикрезилфосфат [48, 49].

Большой интерес представляют пластификаторы, снижающие вязкость резиновых смесей, но структурирующиеся в процессе вулканизации, поэтому незначительно уменьшающие прочностные свойства и не вымываемые из резин [8]. Жидкие каучуки можно рассматривать как невымываемые мягчители — пластификаторы для эластомеров [17].

Согласно [50], наряду со сложными эфирами небольшим пластифицирующим эффектом в отношении бутадиен-нитрильных (БНК) и хлоропреновых (ХПК) каучуков обладают неполярные НТМ. Наблюдается улучшение пластификации, но в то же время снижение прочности резин на основе БНК маслами с повышенным содержанием парафинонафтеновых углеводородов. В резинах на основе наирита более эффективным пластификатором является масло нафтол, имеющее большее количество легких и средних ароматических углеводородов, чем вазелиновое масло, при одинаковом содержании парафинонафтеновых углеводородов. При использовании указанных пластификаторов у полярных эластомеров проявляются типичные признаки пластификации: улучшение морозостойкости, эластичности, относительного удлинения при разрыве, но снижение прочности, напряжения при удлинении, твердости резин и вязкости резиновых смесей.

Для каучуков с малой непредельностью не рекомендуется применять ненасыщенные пластификаторы при использовании серной вулканизирующей группы. Введение подобных продуктов приводит к резкому снижению скорости вулканизации, а в отдельных случаях может наблюдаться подавление процесса сшивания [51]. 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 эластичности можно применять диоктилсебацат [52]. В резинах с высокой термостабильностью (на основе акрилатных, силиконовых и фторкаучуков) обычно пластификаторы не применяются из-за резкого снижения теплостойкости резин. Для улучшения технологичности подобных резиновых смесей в отдельных случаях могут применяться в качестве пластификаторов низкомо-

лекулярные (жидкие) каучуки, способные полимеризоваться в условиях вулканизации [53].

При производстве смесей на основе СКС наиболее часто используют органические фосфатные пластификаторы для повышения огнестойкости вспененных композиций [54]; нефтяные пластификаторы в комплексе с фенилендиаминами для улучшения технологичности резиновой смеси, эластичности и изгибостойкости резин при пониженной температуре [55]; пластификаторы с антипиреном, с целью повышения технологических свойств эбонитовой смеси [56]; пластификаторы из группы эфиров жирных кислот, благодаря которым получают протекторные резины, обеспечивающие улучшенные сцепные свойства, низкотемпературные характеристики шин и управляемость автомобиля [57]. Кроме того, пластифицирующее действие на смеси БСК оказывают транс-полиоктенилен, с увеличением содержания в смеси которого снижаются низкотемпературная упругость и динамическая вязкость эластомера [58]; окисленный полиэтилен (ПЭ) позволяет повысить относительное удлинение пленок на основе карбоксилированного бутадиенстирола в 2 раза [59]; эфиры смоляных кислот в комплексе с диаминдиолеатом стеариновой кислоты, с введением которых упрощается технология переработки смеси и улучшаются ее реологические свойства [60]. С целью увеличения относительного удлинения резин на основе диеновых каучуков смеси для их производства содержат в качестве пластификатора эфир диэтиленгликоля и нефтяного масла [61], для повышения эластичности с одновременным снижением гистерезисных потерь резин каучуки модифицируют фуразаноксидом [62].

Для улучшения эластичности полибутадиена, используемого для модифицирования полистирола, в него добавляют 0,3–1,0% алифатического диэфира [63]; в полибутадиены, из которых производят эбонитовые смеси, в качестве пластификатора вводят высокоароматические масла [64]; для регулирования пластичности свойств в каучук вводят продукты алкилирования дифениламина стиролом (ВТС-150) [65].

Экологические аспекты применения пластификаторов в составе эластомерных композиций

Автомобильные шины как источники продуктов износа до недавнего момента оставались вне поля зрения специалистов, занимающихся техническим нормированием. Исследования американских врачей-аллергологов, обративших внимание на повышенную чувствительность к аллергическим и онкологическим заболеваниям жителей домов, расположенных вблизи автострад городов, позволили установить, что при износе автомобильных шин в воздушную среду попадает значительное количество аэрозоля [66–70]. Изучив дисперсный состав воздуха на шоссе с умеренным движением автотранспорта, исследователи обнаружили высокую концентрацию

фрагментов шин в воздухе — 3800–6900 частиц/м³ воздуха, более 58% из них оказалось размером менее 10 мкм. Ввиду высокой дисперсности данные частицы способны легко проникать в легкие человека, вызывая бронхиальную астму и онкологические заболевания. Подобная шинная пыль не выводится из организма человека [71–75].

На основании результатов исследования шведской организации «КЕМИ» в 1994 г. было установлено, что в Швеции ежегодно вместе с 10000 т продуктов износа шин выбрасывается в окружающую среду 14 т ПАУ [55]. По результатам исследований, проведенных в Москве в 2010 г. [66], выявлено, что до 60% загрязняющих и опасных для здоровья веществ попадает в воздух от истертой в мелкую пыль резины автомобильных шин.

Международным агентством по изучению рака [76], Федеральным центром Госсанэпиднадзора (Российская Федерация) [77] предприятия резиновой и шинной промышленности включены в список канцерогенно опасных. Установлено, что в шинной пыли присутствует более 140 химических соединений различной степени токсичности. Группы химических соединений, выделяемых из шин, представлены в табл. 2.

Таблица 2 — Группы химических соединений, выделяемых из шин при эксплуатации [76–78]
Table 2 — Groups of chemical compounds released from tires during their exploitation [76–78]

Наименование группы	Число веществ	Класс опасности
ПАУ	14–15	1–3
N-нитрозамины	3–4	1–3
Амины ароматические и алифатические	5–8	2–3
Углеводороды алкилароматические	20–25	2–3
Углеводороды серосодержащие	5–8	2–3
Углеводороды галогенсодержащие	3–5	2–3
Фенолы	1–3	2
Альдегиды и кетоны алифатические	10–15	2–4
Спирты и кислоты алифатические	3–6	2–4
Эфиры алкилароматические	3–6	2–4
Олигомеры	1–3	2–4
Нафты	15–20	3–4
Алкены	15–18	3–4
Алканы	25–30	4
Другие	5–10	2–4

Наиболее опасными выделяющимися из шин соединениями являются ПАУ и N-нитроамины. Все эти вещества входят в список приоритетных токсикантов, утвержденных Международной организацией по исследованию рака (IARC) [76] и Агентством по охране окружающей среды (EPA, США) [78].

ПАУ не отличаются высокой летучестью или растворимостью в воде, но их миграция в окружа-

ющую среду облегчается под воздействием повышенных температур, возникающих в материалах шины при эксплуатации, а также в результате износа протектора шин [79]. Поэтому, естественно, встает вопрос о необходимости контроля и даже ограничения содержания ПАУ в шинах и минимизации процессов, при которых возможен их выброс в окружающую среду.

Одним из основных источников ПАУ в шинах являются НТМ; доля их в протекторе составляет 25–30%; именно эти компоненты определяют сцепление шины с поверхностью. С технической точки зрения, НТМ должны обладать способностью диспергировать синтетический и натуральный каучук и иные материалы, используемые при изготовлении шин. Кроме того, они должны быть долговечными и стабильными, хорошо распределяться и оставаться свя-

занными с эластомером, выполнять свои функции в различных климатических условиях и обеспечивать безопасность в процессе производства и эксплуатации изделий [79].

На рис. 3 представлены структурные формулы канцерогенных ПАУ, содержание которых строго ограничивается Директивой № 2005/69/ЕС [80].

В соответствии с Директивой № 2005/69/ЕС, вступившей в силу 1 января 2010 г., все произведенные или импортированные в ЕС шины должны быть изготовлены с использованием НТМ, которые содержат не более 3 мас.% экстракта полициклических ароматических соединений по методу IP 346/92, 1 мг/кг бенз(а)пирена и 10 мг/кг суммы восьми канцерогенных ПАУ — бенз(а)пирен, бенз(е)пирен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а,h)антраценихризен [80].

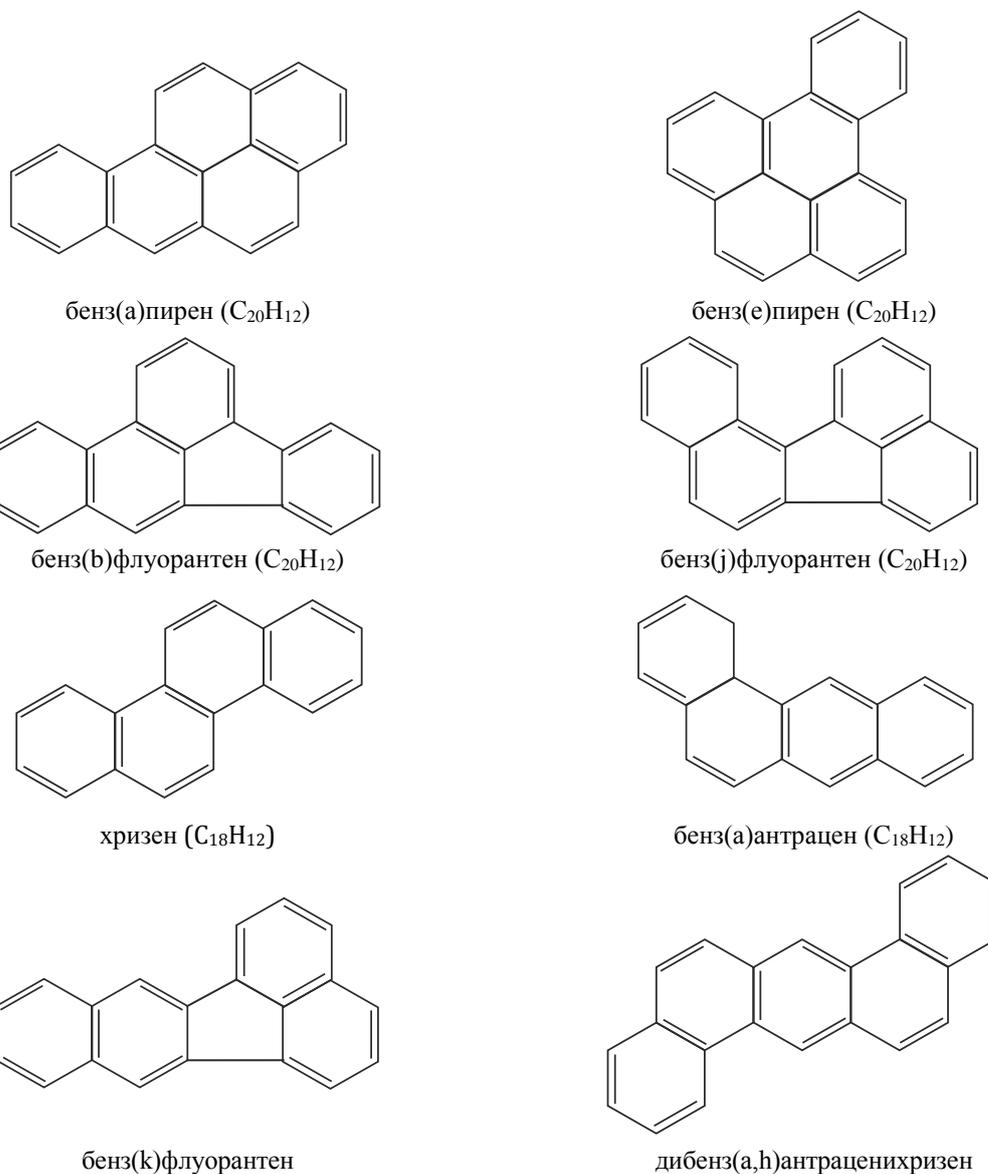


Рисунок 3 — Структурные формулы канцерогенных ПАУ
Fig. 3 — Structural formulas of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons

Европейская ассоциация производителей шин и РТИ (ETRMA) и Европейская секция Международного института производителей синтетического каучука (IISRP) организовали совместную исследовательскую программу для поиска возможной замены DAE и RAE, удовлетворяющей требованиям безопасности для здоровья и окружающей среды [81]. Рабочая группа установила, что альтернативой ароматическим экстрактам могут быть следующие масла:

- очищенный дистиллятный ароматический экстракт (TDAE – treatment distillate aromatic extract), получаемый селективной очисткой DAE;

- очищенный остаточный ароматический экстракт (TRAЕ – treatment residual aromatic extract), получаемый селективной очисткой RAE;

- сольват слабой экстракции (MES – mild extract solvate), получаемый селективной очисткой либо гидроочисткой вакуумных дистиллятов;

- тяжелые гидроочищенные нафтеносодержащие масла (NAP – naphthenic oil product), получаемые гидроочисткой тяжелых вакуумных дистиллятов нефти нафтеносодержащего основания.

ETRMA и Японская ассоциация производителей автомобильных шин (JATMA) предложили две альтернативные технологии производства, позволяющие получать ароматические пластификаторы с содержанием менее 3% полициклических углеводородов: обработанный ароматический экстракт (TDAE) и мягко экстрагированный сольват (MES) [82].

Исключение составляет только одно ароматическое масло марки Норман. Известно [83], что для производства масла Норман используется уникальная запатентованная технология, благодаря которой при помощи селективного растворителя в нанопленке происходит извлечение канцерогенных ПАУ из масел, а ароматические углеводороды практически полностью остаются и обеспечивают высокие технологические свойства масел и эксплуатационные характеристики шин на их основе. Специалистами ООО «ЛЛК-Интернешнл» (Россия) были проведены лабораторные и промышленные испытания по получению среднего технологического масла наивысшей степени очистки из экстрагированного сольвата. В настоящий момент, это масло проходит промышленные испытания на предприятиях резиновой и шинной промышленности [84].

Отработанные нефтяные масла как источник сырья для получения пластификаторов

Основная часть смазочных материалов изготавливается на нефтяной основе [85]. Незначительная часть применяемых смазочных материалов (10–20%), в процессе эксплуатации безвозвратно теряется на угар, испарение, унос, проливы и утечки. Основная же их часть (80–90%) в условиях эксплуатации претерпевает сложные физико-химические (термические, окислительные и т. д.) изменения состава и свойств: от простого загрязнения внешними примесями и внутренними продуктами износа до глубоких химических превращений, приводящих, в конечном

итоге, к ухудшению эксплуатационных свойств масел [86–88]. Смазочные материалы, непригодные к дальнейшему использованию, после окончания срока службы или по своему состоянию, удаляются из системы смазки и заменяются свежими кондиционными нефтепродуктами, что, как следствие, увеличивает объемы отработанных масел. Однако, отработанное масло как продукт химического производства оказывает существенное влияние на загрязнение окружающей среды [25]. Отработанные минеральные масла характеризуются темным цветом, повышенными показателями вязкости, кислотных чисел, содержанием асфальтенов и смол [86, 89]. Отработанные нефтепродукты токсичны, имеют невысокую степень биоразлагаемости (10–30%). Они способны накапливаться в окружающей природной среде и рано или поздно могут вызвать сдвиг экологического равновесия, поэтому отработанные нефтепродукты отнесены к категории опасных отходов [90].

В отработанных маслах идентифицировано 38 химических соединений, которые обладают канцерогенным и мутагенным воздействием. В том числе бензопирен, полихлордифенилы, диоксины, фураны и другие вещества. Два из них: полихлордифенилы и диоксины — включены Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях (2004 г.) в список самых опасных загрязнителей из 12-ти наиболее токсичных стойких органических загрязнителей планеты. Эти отходы — также один из основных загрязнителей почвенных вод. Степень воздействия отработанных смазочных масел на гидроресурсы следующая: всего 1 л отработанного масла способен загрязнить 7 млн.л почвенных вод [90, 91].

Среди различных направлений использования отработанных масел наиболее важное место отводится методам очистки (регенерации) — полного восстановления их первоначальных свойств с целью повторного использования по прямому назначению. Восстановление первоначальных свойств производится, как правило, путем сложной многостадийной переработки на специализированных предприятиях [89–91]. При разработке способов очистки масел предпочтение отдают малоотходным или безотходным технологиям [85].

Для восстановления отработанных масел применяют разнообразные технологические операции, основанные на физических, физико-химических и химических процессах [90]. Указанные методы на практике не находят реального применения. Во-первых, это связано с большими экономическими затратами, наличием отходов от процессов очистки, значительными временными затратами; во-вторых, исследователи не разработали доказательную теоретическую концепцию явления старения и регенерации масел. Основные методы утилизации отработанных масел — сжигание или слив в отвалы. Таким образом, изучение процесса старения и очистки минеральных масел является актуальной

научной задачей. Не менее важным является привлечение новых материалов для решения экологических проблем и создание ресурсосберегающих технологий производства РТИ [85].

На основании изложенного можно констатировать, что в настоящее время в резинотехнической отрасли ужесточились экологические требования к продуктам производства и износа шин и РТИ. Повышение экологической безопасности при изготовлении и эксплуатации таких изделий достигается путем исключения или сокращения материалов, выделяющих вредные вещества. В основном, к таким материалам относятся целевые добавки (пластификаторы, мягчители) на основе продуктов переработки нефти, запасы которой ограничены, а цены на них высоки.

В настоящее время прорабатывается новая тенденция — создание альтернативных продуктов для эластомеров на основе вторичного сырья, а именно разрабатываются технологии их изготовления, очистки, удобной выпускной формы; испытание полученных добавок в резинах на основе каучуков общего и специального назначения. Это позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую природную среду за счет:

- использования в технологическом цикле продуктов, полученных при переработке отходов;

- получения экологически безопасных добавок, замещающих аналогичные на основе нефтехимического сырья;

- улучшения технологических свойства резиновых смесей при сохранении и/или повышении необходимого уровня физико-механических показателей.

Актуальность такого рационального использования вторичных продуктов в технологии эластомеров определяется не только экологическими, но и технико-экономическими факторами, так как себестоимость РТИ во многом определяется стоимостью сырья.

Свойства эластомерных композиций с отечественными пластифицирующими добавками на основе вторичного нефтехимического сырья

Нами ранее были проведены исследования [92–94] по определению возможности применения некоторых видов вторичных нефтехимических продуктов в составе резиновых смесей. В данный обзор включены результаты последних исследований по влиянию отечественного пластификатора на основе отработанного масла ДВЧ с модифицирующей присадкой (производство ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь) на технологические и физико-механические свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3. Сравнивали полученные результаты с характеристиками эластомерных композиций, наполненных традиционным пластификатором — индустриальным маслом И-20. Исследуемые добавки вводили в эластомерные композиции в дозировках 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мас.ч. Пластификатор ДВЧ (ПДВЧ) представляет собой продукт переработки отработанных масел (соста-

ва С₂₅–С₂₉), прошедший несколько стадий очистки, модифицированный функциональной присадкой.

Определение пласто-эластических характеристик резиновых смесей осуществляли на сдвиговом дисковом вискозиметре «MV 2000» (США) в соответствии с ГОСТ Р 54552 [95], а исследование кинетики вулканизации — на реометре «ODR 2000» (Англия) согласно ГОСТ 12535 [96]. Упруго-прочностные характеристики эластомерных композиций определяли в соответствии с ГОСТ 270 [97], а стойкости резин к тепловому старению — согласно ГОСТ 9.024 [98]. Для оценки концентрации поперечных связей использовали методiku равновесного набухания с применением уравнения Флори-Ренера [99].

Введение пластифицирующих компонентов способствует более равномерному распределению ингредиентов в резиновой смеси, при этом уменьшается разогрев при смешении, тем самым предотвращается преждевременная вулканизация смесей, снижается расход электроэнергии на изготовление и последующую обработку резиновых смесей [8].

Вязкость резиновых смесей является одной из важнейших реологических характеристик, определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [100]. В табл. 3 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни эластомерных композиций с добавками пластификаторов.

Таблица 3 — Вязкость по Муни эластомерных композиций на основе СКИ-3
Table 3 — Mooney viscosity of elastomer compositions based on SKI-3

Наименование пластификатора	Дозировка, мас.ч.	Вязкость резиновой смеси, усл.ед. Муни
ПДВЧ	2,5	9,4
	5,0	9,3
	7,5	9,0
	10,0	8,5
И-20	2,5	10,9
	5,0	9,2
	7,5	8,6
	10,0	7,9

Как видно из табл. 3 введение ПДВЧ в минимальной дозировке, оказывает более существенное влияние на вязкость по Муни резиновых смесей, по сравнению с композициями, содержащими И-20. Так, для резиновой смеси, содержащей 2,5 мас.ч. ПДВЧ, данный показатель равен 9,4 усл.ед. Муни, а при введении И-20 в той же дозировке — 10,9 усл.ед. Муни. В тоже время, применение ПДВЧ в больших дозировках не приводит к значительным различиям по вязкости с композициями, содержащими И-20 (изменение составляет менее 1,0 усл.ед. Муни).

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластичных деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений. Определение значения вязкости по Муни в подобных случаях оказывается недостаточно для оценки всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют релаксационные показатели. Релаксации напряжений эластомерных композиций, содержащих различные пластифицирующие компоненты, определяли на вискозиметре «MV 2000», который в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора ($tg\alpha'$), или наклон кривой релаксации в логарифмических координатах (α), является мерой скорости релаксации. На наклон кривой релаксации могут оказывать влияние процесс сшивания, молекулярно-массовое распределение, разветвление, средняя молекулярная масса, микроструктура, содержание наполнителей, размер их частиц, содержание пластификаторов, добавок, метод смешения и др. [101]. На основании полученных данных рассчитывали коэффициент релаксации (K_p), являющийся одним из критериев оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей (табл. 4).

Таблица 4 — Показатели релаксации напряжений резиновых смесей, содержащих исследуемые пластифицирующие компоненты

Table 4 — Stress relaxation parameters of rubber compounds containing tested plasticizing components

Наименование пластификатора	Дозировка, мас.ч.	$tg\alpha'$	K_p , %
ПДВЧ	2,5	-0,652	84,98
	5,0	-0,585	85,35
	7,5	-0,519	86,50
	10,0	-0,495	87,02
И-20	2,5	-0,453	81,65
	5,0	-0,395	82,03
	7,5	-0,321	82,89
	10,0	-0,302	83,95

Из табл. 4 следует, что введение ПДВЧ способствует заметному ускорению протекания релаксационных процессов в эластомерной матрице, по сравнению с композициями, содержащими И-20. Так, значение K_p для резиновой смеси, содержащей 2,5 мас.ч. ПДВЧ, составляет 84,98%, а для композиции с маслом И-20 в той же дозировке — 81,65%. Об увеличении скорости релаксации напряжений также свидетельствует изменение тангенса угла наклона кривой релаксации. Для композиции с ПДВЧ в указанной дозировке $tg\alpha'$ равен -0,652, а для смеси, содержащей промышленный пластифи-

катор И-20 — -0,453. В процессе определения вязкости в результате воздействия сдвиговых деформаций на композицию наблюдается течение материала. В связи с этим происходит необратимое перемещение макромолекул друг относительно друга под влиянием приложенного усилия и при этом в материале возникают силы трения, препятствующие течению; течение также сопровождается накоплением высокоэластической деформации, что вызывает появление внутримолекулярных напряжений. Более высокие значения вязкости резиновых смесей с ПДВЧ (в более высоких дозировках, табл. 3) при увеличении скорости протекания релаксационных процессов, вероятно, обусловлены влиянием пластификатора на облегчение конформационных переходов из свернутого в вытянутое состояние макромолекул, которые препятствуют течению материала и способствуют развитию обратимых высокоэластических деформаций [102].

Пластификаторы, вводимые в каучук, не инертны к другим составляющим композиции и влияют на формирование пространственной сетки при вулканизации резиновых смесей на основе многих каучуков. При этом считается, что формирование пространственной сетки в присутствии пластификаторов связано с протеканием двух конкурирующих процессов: взаимодействий вулканизирующих агентов с каучуком и пластификатором [20, 103, 104]. Результаты исследования влияния пластифицирующих добавок на время достижения оптимальной степени вулканизации представлены на рис. 4.

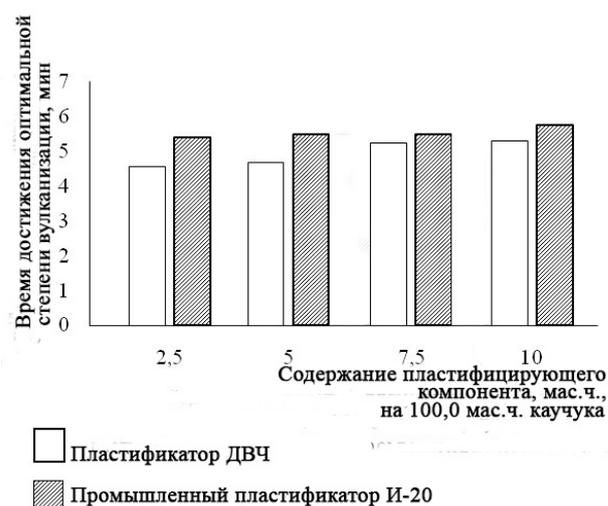


Рисунок 4 — Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций на основе SKI-3 (температура вулканизации 153 °С)

Fig. 4 — Time to achieve the optimum degree of vulcanization of elastomer compositions based on SKI-3 (cure temperature is 153 °C)

Изучение кинетики вулканизации ненаполненных резиновых смесей на основе SKI-3 показало, что эластомерные композиции с ПДВЧ характеризуются несколько меньшими значениями времени достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению со смесями, содержащими в своём составе И-20. Так, для резиновой смеси, содержащей ПДВЧ в дозировке

2,5 мас.ч., данный показатель составляет 4,54 мин, а при введении 2,5 мас.ч. И-20 — 5,41 мин (сокращение времени вулканизации составляет 16,1%). Введение пластифицирующего компонента ДВЧ в дозировке 5,0 мас.ч. приводит к сокращению оптимального времени вулканизации на 14,5%. Такой характер изменения кинетических параметров вулканизации может быть обусловлен как составом пластификаторов, так и наличием примесей, способных активировать процесс структурирования эластомеров. Введение ПДВЧ в больших дозировках (7,5 и 10,0 мас.ч.) несколько нивелирует влияние данного компонента на процесс вулканизации, что, вероятно, обусловлено разбавлением эластомерной матрицы и затруднением образования действительного агента вулканизации на начальном этапе сшивания макромолекул в единую пространственную структуру.

В табл. 5 приведены показатели упруго-прочностных свойств резин с исследуемыми пластификаторами.

Таблица 5 — Упруго-прочностные свойства резин на основе СКИ-3
Table 5 — Elastic and strength properties of rubbers based on SKI-3

Наименование добавки	Дозировка, мас.ч.	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
ПДВЧ	2,5	790,0	16,8
	5,0	800,0	16,1
	7,5	840,0	15,7
	10,0	860,0	14,4
И-20	2,5	800,0	15,9
	5,0	800,0	15,1
	7,5	830,0	14,6
	10,0	840,0	14,1

Из табл. 5 видно, что использование в составе резиновых смесей ПДВЧ не оказывает значительного влияния на показатели условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин, по сравнению с композициями, содержащими в своем составе И-20.

Для установления влияния исследуемых компонентов на показатели структуры вулканизационной сетки определяли изменение физико-механических показателей резин в процессе теплового старения при температуре 100 °С в течение 72 и 120 ч. В табл. 6 приведены значения коэффициентов старения по относительному удлинению ($K_{удл}$) и по условной прочности при растяжении ($K_{проч}$), рассчитанные на основе полученных данных об изменении деформационно-прочностных характеристик в процессе теплового старения. Из нее следует, что применение в эластомерных композициях ПДВЧ в большей мере позволяет сохранить эластические и прочностные свойства резин по сравнению с композициями, содержащими И-20. Композиция с ПДВЧ в дозировке

2,5 мас.ч. имеет значение коэффициента старения по условной прочности при растяжении 0,98 после 72 ч, а при использовании масла И-20 в той же дозировке составляет 0,80. Аналогичные данные получены и при других дозировках пластификаторов.

Таблица 6 — Коэффициенты теплового старения вулканизатов на основе СКИ-3
Table 6 — Coefficients of thermal aging of vulcanizates based on SKI-3

Наименование добавки	Дозировка, мас.ч.	Показатель	Условия испытаний	
			после 72 ч	после 120 ч
ПДВЧ	2,5	$K_{удл}$	0,91	0,85
		$K_{проч}$	0,98	0,91
	5,0	$K_{удл}$	0,94	0,84
		$K_{проч}$	0,98	0,90
	7,5	$K_{удл}$	0,84	0,80
		$K_{проч}$	0,96	0,91
	10,0	$K_{удл}$	0,94	0,83
		$K_{проч}$	0,93	0,89
И-20	2,5	$K_{удл}$	0,89	0,75
		$K_{проч}$	0,80	0,75
	5,0	$K_{удл}$	0,89	0,78
		$K_{проч}$	0,79	0,76
	7,5	$K_{удл}$	0,85	0,82
		$K_{проч}$	0,86	0,87
	10,0	$K_{удл}$	0,91	0,83
		$K_{проч}$	0,82	0,77

Одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки является плотность поперечного сшивания. Результаты исследований показателей, характеризующие структуру вулканизатов, представлены в табл. 7.

Из данных табл. 7 видно, что воздействие повышенной температуры в исследуемом временном интервале теплового старения приводит к снижению плотности поперечной сшивки всех исследуемых резин на основе СКИ-3, что может быть обусловлено распадом и перестройкой поперечных связей, а также термоокислительной деструкцией полимера [105]. Однако, выявлено, что плотность сшивки вулканизатов с ДВЧ как до, так и после теплового старения несколько выше, чем для резин с И-20. Плотность поперечного сшивания вулканизата до теплового старения при использовании ПДВЧ в дозировке 2,5 мас.ч. равна $5,97 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а при введении И-20 в той же дозировке — $5,50 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Увеличение дозировки исследуемых добавок приводит к снижению (до 15%) плотности поперечного сшивания вулканизатов.

Заключение

Применение пластифицирующих компонентов позволяет получать эластомерные композиции с улучшенным комплексом показателей технологических

Таблица 7 — Показатели, характеризующие структуру вулканизатов на основе СКИ-3
Table 7 — Indicators of the structure of vulcanizates based on SKI-3

Наименование пластификатора	Количество введенного ингредиента, мас.ч., на 100 мас.ч.	Условия испытаний	Показатели структуры вулканизатов*		
			M_c , кг/моль	n , $\times 10^{19}$, см ³	v , $\times 10^{-5}$, моль/см ³
ПДВЧ	2,5	до старения	13886	3,99	6,62
		72 ч старения	13954	3,97	6,59
		120 ч старения	15417	3,59	5,97
	5,0	до старения	13965	3,85	6,38
		72 ч старения	15035	3,75	6,21
		120 ч старения	15725	3,48	5,78
	7,5	до старения	14600	3,79	6,30
		72 ч старения	15391	3,60	5,97
		120 ч старения	16319	3,40	5,64
	10,0	до старения	15154	3,54	6,02
		72 ч старения	16242	3,45	5,45
		120 ч старения	17025	3,31	5,31
И-20	2,5	до старения	14147	3,91	6,50
		72 ч старения	15392	3,60	5,98
		120 ч старения	15961	3,40	5,50
	5,0	до старения	14525	3,71	6,45
		72 ч старения	14968	3,51	5,82
		120 ч старения	16025	3,38	5,41
	7,5	до старения	14713	3,76	6,25
		72 ч старения	15062	3,67	5,75
		120 ч старения	16561	3,35	5,36
	10,0	до старения	15025	3,98	6,13
		72 ч старения	15647	3,65	5,52
		120 ч старения	16968	3,28	5,19

* M_c , кг/моль — средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями; n , см³ — количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата; v , моль/см³ — плотность поперечного сшивания

и технических характеристик. Рассмотрена сущность процесса пластификации, а также смягчения эластомеров, показана необходимость обеспечения совместимости пластификаторов с эластомерами; представлены способы пластификации, а также классификации пластификаторов, которые применяются в резиновой промышленности. Рассмотрены экологические аспекты применения пластификаторов, а также возможность использования вторичных нефтехимических продуктов в составе эластомерных композиций.

На основании полученных экспериментальных данных о свойствах эластомерных композиций на основе СКИ-3, содержащих пластификатор ПДВЧ, установлено, что:

- эластомерные композиции характеризуются повышенной скоростью протекания релаксационных процессов, меньшим (до 16%) временем достижения оптимальной степени вулканизации при дозировках 2,5 и 5,0 мас.ч., по сравнению с композициями, содержащими промышленный пластификатор – масло И-20;

- резины с ПДВЧ имеют повышенную стойкость к тепловому старению.

Приведенная в обзоре информация свидетельствует о перспективности применения пластификаторов на основе вторичного нефтехимического сырья,

позволяющих снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, уменьшить энергозатраты при переработке резиновых смесей и улучшить эксплуатационные характеристики готовых изделий.

Сказанное предопределяет необходимость расширенных испытаний наполненных эластомерных композиций по определению возможности корректировки содержания пластификатора в резиновой смеси, снижению себестоимости изделия за счет замены промышленных пластификаторов более дешевым продуктом и улучшению качества выпускаемой продукции.

Обозначения

БНК — бутадиен-нитрильный каучук; БСК — бутадиен-стирольный каучук; ИКС — инденкумароновые смолы; НТМ — нефтяные технологические масла; ПАУ — полициклические ароматические углеводороды; ПДВЧ — пластификатор ДВЧ; ПДК — предельная допустимая концентрация; РТИ — резинотехническое изделие; СИС — стирольно-инденовая смола; СКД — цис-1,4-полибутадиеновый каучук; СКИ — цис-1,4-полиизопреновый каучук; СКС — бутадиен-стирольный каучук, полученный эмульсионной полимеризацией; ХПК — хлоропеновый каучук; DAE — distillate aromatic extract; M_c , кг/моль —

средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями; MES — mild extracted solvent; NAP — naphthenic oil product; n , см^3 — количество поперечных связей в 1 см^3 вулканизата; RAE — residual aromatic extract; TDAE — treated distillate aromatic extract; T , K — термодинамическая температура; $T_{\text{тек}}$, K — температура текучести; T_c , K — температура стеклования; ΔG , Дж/моль — изменение свободной энергии Гиббса; ΔH , Дж/моль — изменение энтальпии; ΔS , Дж/К·моль — изменение энтропии; ν , моль/см³ — плотность поперечного сшивания.

Литература

- Суворова А. И. Физико-химические аспекты пластификации полимеров в связи с особенностями химического строения пластификаторов: дис. докт. хим. наук: 02.00.06. М., 1996. 54 с.
- Захарченко П. И., Яшунская Ф. И., Евстратов В. Ф., Орловский П. Н. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / М.: Химия, 1971. 608 с.
- Фроликора В. Г., Донская М. М., Яловая Л. И., Пичугин А. М., Вишняков И. И. Источники канцерогенных и токсичных веществ при производстве и эксплуатации шин // Мир шин, 2008. № 9. С. 40–44.
- Саркисов О. Р. Экологическая безопасность и эколого-правовые проблемы в области загрязнения окружающей среды. М.: Юнити-Дана, 2012. 125 с.
- Радбиль А. Б., Щепалов А. А., Долинский Т. И., Куинов А. Ф., Ходов Н. В. Новая концепция канцерогенной безопасности для современных шин // Каучук и резина, 2013. № 2. С. 42–47.
- Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: ВГТА, 2012. 838 с.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
- Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учебное пособие для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
- Никитина О. А., Словохотова Н. А., Каргин В. А. Краткие очерки о физике полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1970. № 7. С. 1514–1522.
- Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1967. 451 с.
- Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч. 1: Каучуки и ингредиенты / ред.: С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. 744 с.
- Траутвейн Ж. А., Чеботарева Л. С., Инжинова Л. М., Пучков А. Ф., Талби Е. В. Некоторые пути ресурсосбережения при производстве сельскохозяйственных покрышек // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Материалы XIII международной научно-практической конференции (Москва, 21–25 мая 2007 г.). М., 2007. С. 84–87.
- Литвинова Т. В., Вольченко Р. Л., Галил-Оглы Ф. А., Толстухина Ф. С. Последние достижения в области создания пластификаторов для резиновых смесей / под общ. ред. Ф. С. Толстухина. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 49 с.
- Тыщенко В. А., Шабалина Т. Н., Шейкина Н. А. Зависимость окисляемости основ гидрированных масел от углеводородного состава // Перспективы технологии нефтегазовой индустрии: сборник научных трудов. Вып. 2. М., 2006. С. 62–66.
- Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
- Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.
- Каминский С. Э., Арбузова Т. В. Об углублении исследования свойств нефтяного сырья // Перспективы технологии нефтегазовой индустрии: сб. науч. трудов. / РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина; науч. ред. А. В. Гусак. М., 2006. С. 67–68.
- Белозеров Н. В., Демидов Г. К., Овчинникова В. Н. Технология резины. М.: Химия, 1993. 464 с.
- Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Г. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
- Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: ЭКСИМ, 2000. 287 с.
- Шевердяев О. Н., Бобров А. П., Ильина И. А. Технология резиновых изделий. М.: МГОУ, 2001. 273 с.
- Syamin Y. M., Azemi S., Dzaraini K. Evaluation of Cooking Oil as Processing Additive for Natural Rubber// ASEAN Journal on Science and Technology for Development, 2017, vol. 34, no. 1, pp. 17–25.
- Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
- Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
- Ильясов Р. С., Дорожкин В. П., Минигалиев Т. В. Влияние мягчителя РО на релаксационные и термомеханические характеристики резиновых смесей и резин // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 27.
- Мухутдинов А. А., Нелюбин А. А., Ильясов Р. С. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: Фэн, 2001. 400 с.
- Кармин Б. К., Троицкая Н. И., Гусева В. И., Маркова Л. М., Лукашевич И. П., Сусанина О. Г. Влияние природы и строения углеводородных фракций нефтяных пластификаторов на свойства маслоразбавленных каучуков и резин на их основе // Труды МИНХ и ГП имени И.М. Губкина. Пластификаторы и защитные агенты из сырья. Вып. 85. М.: Недра, 1970. С. 35–45.
- Лукашевич И. П., Маркова Л. М., Рабинович В. Ю., Буйко Г. Н., Пружанская Н. А., Филимонова Г. Д. Влияние физико-химических характеристик и группового химического состава нефтепродуктов на свойства шинных резин из синтетических каучуков // Труды МИНХ и ГП имени И.М. Губкина. Пластификаторы и защитные агенты из сырья. Вып. 85. М.: Недра, 1970. С. 133–135.
- Пружанская Н. А., Буйко Г. Н., Филимонова Г. Д., Лукашевич И. П., Маркова Л. М. Разработка требований к маслу ПН-6ш — мягчителю (пластификатору) шинных резин // Труды МИНХ и ГП имени И.М. Губкина. Пластификаторы и защитные агенты из сырья. Вып. 85. М.: Недра, 1970. С. 59–64.
- Дурасов С. М., Емельянов Д. П., Гольдштейн Ю. М. Новый нефтяной пластификатор резиновых смесей для производства шин и РТИ // Сырье и материалы для резиновой промышленности. 1998. № 3. С. 109–112.
- Null V. Safe process oils for tires with low environmental impact // Rohstoffe und anwendungen, 1999, no. 12, pp. 799–805.
- Нудельман З. Н. Экологическая безопасность резинового производства: новый принцип нормирования загрязнений воздуха // Каучук и резина. 1997. № 6. С. 41–44.
- Öter M., Karaağaç B., Veli Deniz. Substitution of Aromatic Processing Oils in Rubber Compounds // Kautschuk, Gummi, Kunststoff, 2011, vol. 64, no. 9, pp. 48–51.
- Рекомендации по применению регламента ЕС № 1907/2006 для предприятий, поставляющих продукцию на рынок ЕС / Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации. Минск, 2008.
- Охотина Н. А., Шарипов Э. Н., Ильязов М. Ф., Ефимов М. В. Проблемы загрязнения продукции резиновой промышленности полициклическими ароматическими углеводородами // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №3. С. 129–131.
- Мушреф Х. Ш., Мельцын А. В., Зиганшин К. Г., Ильясов Ф. Р., Осинцев А. А., Зиганшин Г. К. Эффективность экстракционной системы и возможность получения экологически безопасных масел-мягчителей типа TDAE и TRAE // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Материалы IV Всероссийской научной конференции (Уфа, 17–20 октября 2011 г.). Уфа, 2011. С. 102–103.
- Филимонова О. Н., Маслакова Т. В., Енютина М. В. Свойства бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК и вулканизатов, содержащих отходы стирольного производства // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 1. С. 25–28.
- Думский Ю. В., Бутов Г. М., Черединова Г. Ф., Думский С. Ю., Кострубина Е. В., Кузнецова Н. А. Новый эффективный олигомерный мягчитель шинных резин // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 20.
- Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-

- олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
41. Erhan S. Z., Sharma B. K. Modification of vegetable oils for use as industrial lubricants // Proceedings of the International Conference on Automotive Technologies (ICAT06) "Smart Materials and Structures", 2006, no. 5, pp. 252–258.
 42. Benaniba M. T., Belhaneche-Bensemra N., Gelbard G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinylchloride) // Polymer Degradation and Stability, 2001, vol. 74, no. 3, pp. 501–505. doi: 10.1016/s0141-3910(01)00170-7
 43. Nisbet I. Polymeric phthalates // Rubber technology, 2000, no. 7, 638 p.
 44. Красильникова К. Ф., Но Б. И., Огрень А. М. Пластификатор на основе отходов; производство горчичного масла // Каучук и резина. 2002. №2. С. 25–26.
 45. Чернова И. К., Бычков Б. Н., Филимонова Е. И. Пластификаторы для резиновой промышленности // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: тезисы докладов научно-практической конференции (Москва, 28 ноября 2008 г.). М., 2008. С. 148.
 46. Petrovich Z. S., Ionescu M., Milic J., Halladay J. R. Soybean Oil Plasticizers As Replacement Of Petroleum Oil In Rubber // Rubber Chemistry and Technology, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 233–249.
 47. Lloyd D. G. Additives in rubber processing // Rubber developments, 1990, vol. 43, no. 3–4, pp. 26–33.
 48. Шутилин Ю. Ф., Данковцев В. А., Гребенникова О. И., Шрайнер М. В. Новый сложнэфирный пластификатор на основе продуктов переработки спиртов // Каучук и резина. 2005. № 4. С. 25–26.
 49. Самойленко Т. Г., Титаренко С. А. Влияние рецептурных факторов на морозостойкость резин на основе нитрильных каучуков // Каучук и резина – 2010: тезисы докладов 2 Всероссийской научно-технической конференции (Москва, 19–22 апреля, 2010 г.). М., 2010. С. 228–229.
 50. Данковцев В. А. Композиционная неоднородность бутадиен-нитрильных каучуков и способы уменьшения ее влияния на свойства резин: дис. канд. тех. наук: 02.00.06: Воронеж, 1999. 150 с.
 51. Дорожкин В. П., Минигалиев Т. Б. Технология эластомерных композиций. Казань: КГТУ, 2007. 235 с.
 52. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: НОТ, 2010. 620 с.
 53. Минигалиев Т. Б., Дорожкин В. П. Технология резиновых изделий. Казань: КГТУ, 2009. 236 с.
 54. Касахара Х., Судзуки К., Умэда Н. Получение полимерной композиции // Кокай токке кохо. 1989. № 33. С. 337–347.
 55. Бартенев Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В. Микроструктура полимерных цепей и релаксационные свойства полибутадиенов // Высокомолекулярные соединения. 1990. № 7. С. 1436–1443.
 56. Пат. 4764539 US B 32 V 27/20. Flame resistant polymers/ M. Ladang; заявитель Norton Company. N 125036; заявл. 24.11.87; опубл. 16.08.88 [Электронный ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения 15.01.2018).
 57. Пат. 1430395 СССР, МПК C08L9/02, C08K 13/02. Резиновая смесь на основе бутадиен-стирольного каучука / Иванов А. Г., Кожин В. Н., Кошелева Г. В., Лимонова Р. А., Долгова Л. Н., Бояринцева О. И.; заявитель Кировский комбинат искусственных кож. N 3869291/23-05; заявл. 02.01.85; опубл. 15.10.88 [Электронный ресурс]. URL: <http://patents.su> (дата обращения 15.01.2018).
 58. Пат. 1041552 СССР, МПК C08L9/06, C08K3/22. Эбонитовая смесь / Опенев Г. А., Андреев А. В., Ляшенко В. В., Каранатов Г. К., Городничий Л. Б.; заявитель Саратовский завод резиновых технических изделий. N 2992552/23-05; заявл. 13.10.80; опубл. 15.09.83 [Электронный ресурс]. URL: http://www.findpatent.ru/img_show/5753272.html (дата обращения 03.02.2018).
 59. Пат. 4737535, US C08K5/10. Rubber composition for tire tread / Hiroshi F., Yuichi S., Akio I., Nobuyuki Y.; заявитель Sumitomo Rubber Industries Ltd Sumitomo Chemical Co Ltd. N 817949; заявл. 18.04.85; опубл. 12.04.88 [Электронный ресурс]. URL: <http://patents.google.com> (дата обращения 03.02.2018).
 60. Chattaraj P. P., Tiwari D. N., Tripathy D. K. Rubbercompositions containing a mixture of alkyl esters of rosin acid // Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 1993, no. 7, pp. 534–537.
 61. Ковжина А. Л., Толмачев И. А., Мышленникова В. А. Модификация диеновых каучуков смесью эфира ДЭГ и нафтенового масла // Проблемы химии и технологии органических веществ и биотехнологии: тезисы докладов научной конференции (Ленинград, 21–22 апреля 1991 г.). Л., 1991. С. 36.
 62. Пат. 2000305 РФ, МПК C08L9/00. Резиновая смесь и способ ее изготовления / Хазанов М. И., Бестужева Т. А., Новицкий А. Ю., Шишов Н. И., Гордеев В. И., Пак З. П.; заявитель Хазанов М. И. N 5040906/05; заявл. 06.05.92; опубл. 07.09.93. [Электронный ресурс]. URL: <http://bankpatentov.ru> (дата обращения 25.03.2018).
 63. Пат. 1024466 СССР, МКИ C08K5/10. Вулканизуемая резиновая смесь на основе диенового каучука / Змиевский П. К., Сальников Д. Д., Мунд М. Л., Костин Н. И., Качур И. Я., Воронкова В. Ф.; заявитель Предприятие ПЯ А-3483. N 3330157/23-05; заявл. 07.08.81; опубл. 23.06.83. [Электронный ресурс]. URL: <http://patents.su> (дата обращения 15.01.2018).
 64. Пат. 4751271 US, C 08 F 8/30. Furazan oxide modified rubbers and rubber compositions containing same / Graves D. F.; заявитель The Firestone & Rubber Company. N 32830; заявл. 01.04.1987; опубл. 14.06.1988. [Электронный ресурс]. URL: <http://patents.su> (дата обращения 15.01.2018).
 65. Пат. 188100 Netherland C 08 L 9/00. Modified rubber composition / Van der Saar; заявитель Van der Saar. N 8403453; заявл. 18.04.95; опубл. 09.10.96. [Электронный ресурс]. URL: <http://patents.google.com> (дата обращения 12.06.2017).
 66. Хесин А. И., Скудатын М. Е., Ушмодин В. Н. Канцерогенная опасность автомобильных шин // Национальная безопасность и геополитика России. 2003. № 10–11. С. 51–52.
 67. Иванов К. С., Сурикова Т. Б. Экологическое воздействие автомобильных шин в полном жизненном цикле // Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров: материалы Международной научно-технической конференции ААИ, посвященной 145-летию МГТУ «МАМИ» (Москва, 8–9 августа 2009 г.). М., 2009. С. 63–67.
 68. Reddy M. V., Blackburn G. R., Schreiner C. A. Correlation of mutagenic potencies of various petroleum oils and coal tar mixtures with DNA adduct levels in vitro // Mutation Research, 1997, vol. 378, no. 1–2, pp. 89–95.
 69. Health and safety aspects of naphthenic oil [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nynas.com/naphthenics> (дата обращения: 16.09.2017).
 70. Roy T. A., Blackburn G. R., Mackerer C. R. Evaluation of physicochemical factors affecting dermal penetration and carcinogenicity potency of mineral oils containing polycyclic aromatic compounds // Polycyclic Aromatic Compounds, 1996, no. 2, pp. 15–18.
 71. Grimmer G. Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons // CRC Press, 1983, no. 7, pp. 51–54.
 72. White P. A. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures // Mutation Research, 2002, vol. 515, no. 1–2, pp. 85–98.
 73. Harvey R. G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Chemistry and Carcinogenicity. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 396 p.
 74. Pashin Y. V., Bakhitova L. M. Mutagenic and Carcinogenic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Environ Health Prospect, 1979, no. 4, pp. 208–214.
 75. Andrews A. W., Thibault L. H., Lijinsky W. The relationship between carcinogenicity and mutagenicity of some polynuclear hydrocarbons // Mutation Research, 1978, vol. 51, no. 3, pp. 311–318.
 76. International Agency for Research on Cancer [Электронный ресурс]. URL: <http://www.iarc.fr> (дата обращения: 14.10.2017).
 77. Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» [Электронный ресурс]. URL: <http://fcgie.ru> (дата обращения: 14.10.2017).
 78. United States Environment Protection Agency [Электронный ресурс]. URL: <http://www.epa.gov> (дата обращения: 14.10.2017).
 79. EPA/630/P-03/001F. Guidelines for Carcinogen Risk assessment / Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2005. 166 p.
 80. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres) // Official Journal of the European Un-

- ion. 2005, vol. 48, pp. 51–54.
81. Trimbach J. Perspektiven für Weichmacheröle in der Gummi-industrie // GAK: Gummi, Fasern, Kunststoffe, 2010, no. 7, pp. 425–428.
 82. Chokanandsombat Y., Sirisinha Ch. Influence of Aromatic Content in Rubber Processing Oils on Viscoelastic Behaviour and Mechanical Properties of Styrene-butadiene-rubber For Tyre Tread Applications // *Polymers & Polymer Composites*, 2014, vol. 22, no. 7, pp. 599–606.
 83. Пат. 2313562 РФ, МПКС 10 G 21/22, С 08 К 11/00. Способ получения пластификатора и пластификатор / Ходов Н. В., Куимов А. Ф., Долинский Т. И.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Торговый дом «ОРГХИМ». N 2006121714/04; заявл. 02.06.2006; опубл.: 27.12.2007 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/154/2313562/patent-2313562.pdf> (дата обращения: 15.01.2018).
 84. Цаплина М. Е., Филиппов А. В. Новое поколение масел для производства шинных резин // *Мир нефтепродуктов*. 2013. № 1. С. 14–16.
 85. Каменчук Я. А. Отработанные нефтяные масла и их регенерация: дис. канд. хим. наук: 02.00.13. Томск, 2007. 131 с.
 86. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1955. 372 с.
 87. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1995. 416 с.
 88. Монастырский А. Е. Регенерация, сушка и дегазация трансформаторного масла. СПб.: ПЭИПК, 2002. 40 с.
 89. Спиркин В. Г., Фукс И. Г. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. М.: Нефть и газ, 2003. 141 с.
 90. Остриков В. В., Нагорнов С. А., Клейменов О. А., Прохоренков В. Д., Курочкин И. М., Хренников А. О., Доровских Д. В. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости: учебное пособие / под ред. Е. С. Мордасова. Тамбов: ТГТУ, 2008. 304 с.
 91. Рябов В. Д. Химический состав, свойства и анализ углеводородов и других компонентов нефти и газа. М.: Нефть и газ, 1997. 131 с.
 92. Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Гурин П. Д., Шкодич В. Ф. Свойства эластомерных композиций с технологическими добавками на основе отработанного машинного масла // *Вестник Казанского технологического университета*, 2015. Т. 18. №1. С. 131–135.
 93. Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Гурин П. Д. Свойства эластомерных композиций с пластификаторами на основе вторичного сырья // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология*, 2015. № 4 (177). С. 55–60.
 94. Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Круглик Н. В., Карманова О. В. Применение пластифицирующих добавок на основе вторичного нефтехимического сырья в резиновых смесях // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 2016. № 4. С. 206–211.
 95. ГОСТ Р 54552-2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.
 96. ГОСТ 12535-84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре. Введ. 01.06.86. М.: Издательство стандартов, 1985. 33 с.
 97. ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. Введ. 01.01.76. М.: Издательство стандартов, 1975. 29 с.
 98. ГОСТ 9.024–74. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. Введ. 01.07.75. М.: Издательство стандартов, 1974. 9 с.
 99. Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling // *Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, no. 11, pp. 521–526. doi: 10.1063/1.1723792
 100. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж, 2003. 871 с.
 101. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
 102. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. Омск, 2003. 276 с.
 103. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
 104. Новаков И. А., Вольфсон С. И., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / под ред. И. А. Новакова. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
 105. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Смирнов А. Г., Тютин В. А., Вербас В. В., Науменко А. П. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.

References

1. Suvorova A. I. Fiziko-khimicheskie aspekty plastifikatsii polimerov v svyazi s osobennostyami khimicheskogo stroeniya plastifikatorov. Diss. dokt. khim. nauk [Physicochemical aspects of polymerization of polymers in connection with the chemical structure of plasticizers. Dr. chem. sci. diss.]. Moscow, 1996. 54 p.
2. Zakharchenko P. I., Yashunskaya F. I., Evstratov V. F., Orlovskiy P. N. *Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva* [Reference book of the rubber. Materials of rubber production]. Moscow: Khimiya Publ., 1971. 608 p.
3. Frolikova V. G., Donskaya M. M., Yalovaya L. I., Pichugin A. M., Vishnyakov I. I. Istochniki kantserogennykh i toksichnykh veshchestv pri proizvodstve i ekspluatatsii shin [Sources of carcinogenic and toxic substances in the manufacture and operation of tires]. *Mir shin* [Tire World], 2008, no. 9, pp. 40–44.
4. Sarkisov O. R. *Ekologicheskaya bezopasnost' i ekologo-pravovye problemy v oblasti zagryazneniya okruzhayushchey sredy* [Environmental safety and environmental and legal problems in the field of environmental pollution]. Moscow: Yuniti-Dana Publ., 2012. 125 p.
5. Radbil' A. B., Shchepalov A. A., Dolinskiy T. I., Kuimov A. F., Khodov N. V. Novaya kontseptsiya kantserogennoy bezopasnosti dlya sovremennykh shin [New concept of carcinogenic safety for modern tires]. *Kauchuk i rezina*, 2013, no. 2, pp. 42–47.
6. Shutilin Ju. F. *Fizikohimija polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Voronezh: VGTA Publ., 2012. 838 p.
7. Voyutskiy S. S. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Moscow: Khimiya Publ., 1976. 512 p.
8. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow: Istek Publ., 2009. 502 p.
9. Tager A. A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1978. 544 p.
10. Nikitina O. A., Slovokhotova N. A., Kargin V. A. Kratkie ocherki o fizike polimerov [Brief essays on the physics of polymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1970, no. 7, pp. 1514–1522.
11. Postnikov V. S. *Vnutrennee trenie v metallakh* [Internal friction in metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1967. 451 p.
12. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika: v 2 ch. Ch. 1: Kauchuki i ingredenty* / ed. by Reznichenko S. V., Morozov Yu. L. [A great reference book of the rubber: in 2 parts. Part 1: Rubbers and ingredients] Moscow: Tekhinform Publ., 2012. 744 p.
13. Trautveyn Zh. A., Chebotareva L. C., Inzhinova L. M., Puchkov A. F., Talbi E. V. Nekotorye puti resursosberezheniya pri proizvodstve sel'skokhozyaystvennykh pokryshek [Some ways of resource saving in the production of agricultural tires]. *Materialy XIII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Resinovaya promyshlennost': syr'e, materialy, tekhnologii"* [Materials XIII Int. Sci. Practic. Conf. "Rubber industry: raw materials, materials, technologies"]. Moscow, 2007, pp. 84–87.
14. Litvinova T. V., Vol'chenko R. L., Galil-Ogly F. A., Tolstukhina F. S. *Poslednie dostizheniya v oblasti sozdaniya plastifikatorov dlya rezinovykh smesey* [Recent advances in the development of plasticizers for rubber compounds]. Moscow: TsNIITNeftekhim Publ., 1976. 49 p.
15. Tyshchenko V. A., Shabalina T. N., Sheykina N. A. Zavisimost' oksilyaemosti osnov gidrirovannykh masel ot uglevodorodnogo sostava [Dependence of the oxidability of the bases of hydrogenated oils on the hydrocarbon composition]. *Perspektivy tekhnologii neftegazovoy industrii: sbornik nauchnykh trudov* [Prospects of oil and gas industry technology: digest of scientific articles]. Moscow, 2006, pp. 62–66.
16. Pichugin A. M. *Materialovedcheskie aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material Science Aspects of Making Tire Rubber]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 2008. 383 p.

17. Ososhnik I. A., Shutilin Yu. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy* [Manufacture of rubber technical products]. Voronezh: VGTA Publ., 2007. 972 p.
18. Kaminskiy S. E., Arbuza T. V. Ob uglublenii issledovaniya svoystv neftyanogo syr'ya [On deepening the study of the properties of petroleum raw materials]. *Perspektivy tekhnologii neftegazovoy industrii* [Prospects of oil and gas industry technology]. Moscow, 2006, pp. 67–68.
19. Belozherov N. V., Demidov G. K., Ovchinnikova V. N. *Tekhnologiya reziny* [Rubber technology]. Moscow: Khimiya Publ., 1993. 464 p.
20. Barshteyn R. S., Kirilovich V. I., Nosovskiy Yu. G. *Plastifikatory dlya polimerov* [Plasticizing agents for polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 200p.
21. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow: EKSIM Publ., 2000. 287 p.
22. Sheverdyayev O. N., Bobrov A. P., Il'ina I. A. *Tekhnologiya rezinovykh izdeliy* [Technology of rubber products]. Moscow: MGOU Publ., 2001. 273 p.
23. Syamin Y. M., Azemi S., Dzaraini K. Evaluation of Cooking Oil as Processing Additive for Natural Rubber. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, 2017, vol. 34, no. 1, pp. 17–25.
24. Mark Dzh., Erman B., Eylich F. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya* [Caoutchouc and rubber. Science and Technology]. Dolgoprudny: Intellect Publ., 2011. 768 p.
25. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh)* [Materials of the rubber industry (information-analytical database)]. Kazan: KGTU Publ., 2010. 506 p.
26. Il'yasov R. S., Dorozhkin V. P., Minigaliev T. V. Vliyanie myagchitel'ya RO na relaksatsionnye i termomekhanicheskie kharakteristiki rezinovykh smesey i rezin [Effect of softener RO on the relaxation and thermomechanical characteristics of rubber compounds and rubbers]. *Kauchuk i rezina*, 2006, no. 3, p. 27.
27. Mukhutdinov A. A., Nelyubin A. A., Il'yasov R. S. *Ekologicheskie aspekty modifikatsii ingredientov i tekhnologii proizvodstva shin* [Environmental aspects of the modification of ingredients and tire manufacturing technology]. Kazan: Fen Publ., 2001. 400 p.
28. Karmin B. K., Troitskaya N. I., Guseva V. I., Markova L. M., Lukashevich I. P., Susanina O. G. Vliyanie prirody i stroeniya uglevodorodnykh fraktsiy neftyanykh plastifikatorov na svoystva maslonapolnennykh kauchukov i rezin na ikh osnove [Influence of the nature and structure of hydrocarbon fractions of oil plasticizers on the properties of oil-filled rubbers and rubbers based on them]. *Trudy MINKh i GP imeni I. M. Gubkina. Plastifikatory i zashchitnye agenty iz syr'ya* [Proc. of the Institute of Mineral Resources and the State Enterprise named I. M. Gubkin. Plasticizers and protective agents from raw materials]. Moscow: Nedra Publ., 1970, pp. 35–45.
29. Lukashevich I. P., Markova L. M., Rabinovich V. Yu., Buyko G. N., Pruzhanskaya N. A., Filimonova G. D. Vliyanie fiziko-khimicheskikh kharakteristik i gruppovogo khimicheskogo sostava nefteproduktov na svoystva shinnykh rezin iz sinteticheskikh kauchukov [Influence of physicochemical characteristics and group chemical composition of petroleum products on the properties of tire rubbers from synthetic rubbers]. *Trudy MINKh i GP imeni I. M. Gubkina. Plastifikatory i zashchitnye agenty iz syr'ya* [Proc. of the Institute of Mineral Resources and the State Enterprise named I. M. Gubkin. Plasticizers and protective agents from raw materials]. Moscow: Nedra Publ., 1970, pp. 133–135.
30. Pruzhanskaya N. A., Buyko G. N., Filimonova G. D., Lukashevich I. P., Markova L. M. Razrabotka trebovaniy k maslu PN-6sh – myagchitel'yu (plastifikatoru) shinnykh rezin [Development of requirements for oil PN-6sh – softener (plasticizer) tire rubber]. *Trudy MINKh i GP imeni I. M. Gubkina. Plastifikatory i zashchitnye agenty iz syr'ya* [Proc. of the Institute of Mineral Resources and the State Enterprise named I. M. Gubkin. Plasticizers and protective agents from raw materials]. Moscow: Nedra Publ., 1970, pp. 59–64.
31. Durasov S. M., Emel'yanov D. P., Gol'dshteyn Yu. M. Novyy neftyanoy plastifikator rezinovykh smesey dlya proizvodstva shin i RTI [New oil plasticizer of rubber compounds for tire and rubber products]. *Syr'e i materialy dlya rezinovoy promyshlennosti* [Raw materials and materials for the rubber industry], 1998, no. 3, pp. 109–112.
32. Null V. Safe process oils for tires with low environmental impact. *Rohstoffe und anwendungen*, 1999, no. 12, pp. 799–805.
33. Nudel'man Z. N. *Ekologicheskaya bezopasnost' rezinovogo proizvodstva: novyy printsip normirovaniya zagryazneniy vozdukh* [Environmental safety of rubber production: a new principle of air pollution regulation]. *Kauchuk i rezina*, 1997, no. 6, pp. 41–44.
34. Öter M., Karaagaç B., Veli Deniz. Substitution of Aromatic Processing Oils in Rubber Compounds. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 2011, vol. 64, no. 9, pp. 48–51.
35. Rekomendatsii po primeneniyu reglamenta ES № 1907/2006 dlya predpriyatiy, postavlyayushchikh produktisyu na rynek ES [Recommendations on the application of the EU Regulation no. 1907/2006 for enterprises supplying products to the EU market]. Minsk: Belarusian State Institute of Standardization and Certification Publ., 2008.
36. Okhotina N. A., Sharipov E. N., Il'yazov M. F., Efimov M. V. Problemy zagryazneniya produktov rezinovoy promyshlennosti politsiklicheskimy aromatcheskimy uglevodorodami [Problems of Pollution of the Products of the Rubber Industry with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 3, pp. 129–131.
37. Mushref Kh. M., Myl'tsyn A. V., Ziganshin K. G., Il'yasov F. R., Osintsev A. A., Ziganshin G. K. Effektivnost' ekstraktsionnoy sistemy i vozmozhnost' polucheniya ekologicheskoi bezopasnykh masel-myagchiteley tipa TDAE i TRAE [Efficiency of the extraction system and the possibility of obtaining environmentally friendly softening oils such as TDAE and TRAE]. *Materialy IV Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii "Teoriya i praktika massoobmennyykh protsessov khimicheskoy tekhnologii (Marushkinskie chteniya)"* [Materials IV All-Russ. Sci. Conf. "Theory and practice of mass-exchange processes of chemical technology (Marushkin Readings)"]. Ufa, 2011, pp. 102–103.
38. Filimonova O. N., Maslakova T. V., Enyutina M. V. Svoystva butadien-stirol'nogo kauchuka SKS-30ARK i vulkanizatorov, soderzhashchikh otkhody stirol'nogo proizvodstva [Properties of styrene-butadiene rubber SKS-30ARK and vulcanizates containing wastes of styrene production]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2014, no. 1, pp. 25–28.
39. 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*, 2013, no. 5, p. 20.
40. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow: Khimiya Publ., 1986. 216 p.
41. Erhan S. Z., Sharma B. K. Modification of vegetable oils for use as industrial lubricants. *Proceedings of the International Conference on Automotive Technologies (ICAT06) "Smart Materials and Structures"*, 2006, no. 5, p. 252–258.
42. Benaniba M. T., Belhaneche-Bensemra N., Gelbard G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinylchloride). *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol. 74, no. 3, p. 501–505. doi: 10.1016/s0141-3910(01)00170-7
43. Nisbet I. Polymeric phthalates. *Rubber technology*, 2000, no. 7, p. 638.
44. Krasil'nikova K. F., No B. I., Ogren' A. M. Plastifikator na osnove otkhodov; proizvodstvo gorchichnogo masla [The plasticizer is based on waste; mustard oil production]. *Kauchuk i rezina*, 2002, no. 2, pp. 25–26.
45. Chernova I. K., Bychkov B. N., Filimonova E. I. Plastifikatory dlya rezinovoy promyshlennosti [Plasticizers for the rubber industry]. *Tezisy dokladov VI Rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii rezinshchikov "Syr'e i materialy dlya rezinovoy promyshlennosti: nastoyashchee i budushchee"* [Abstracts of the VI Russian Scientific and Practical Conference of Rubbers "Raw materials and materials for the rubber industry: present and future"]. Moscow, 2008, p. 148.
46. Petrovich Z. S., Ionescu M., Milic J., Halladay J. R. Soybean Oil Plasticizers As Replacement Of Petroleum Oil In Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 233–249.
47. Lloyd D. G. Additives in rubber processing. *Rubber developments*, 1990, vol. 43, no. 3–4, pp. 26–33.
48. Shutilin Yu. F., Dankovtsev V. A., Grebennikova O. I., Shrayner M. V. Novyy slozhnoefimnyy plastifikator na osnove produktov pererabotki spirtov [New ester plasticizer based on alcohols processing products]. *Kauchuk i rezina*, 2005, no. 4, pp. 25–26.
49. Samoylenko T. G., Titarenko S. A. Vliyanie retsepturnykh faktorov na morozostoykost' rezin na osnove nitril'nykh kauchukov [Effect of prescription factors on the frost resistance

- of rubbers based on nitrile rubbers]. *Tezisy dokladov 2 Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Kauchuk i rezina – 2010"* [Abstracts of reports 2 All-Russian scientific and technical conference "Rubber and Rubber – 2010"]. Moscow, 2010, pp. 228–229.
50. Dankovtsev V. A. Kompozitsionnaya neodnorodnost' butadien-nitril'nykh kauchukov i sposoby umen'sheniya ee vliyaniya na svoystva rezin. Diss. kand. tekhn. nauk [Compositional heterogeneity of butadiene-nitrile rubbers and ways to reduce its effect on the properties of rubbers. Cand. eng. sci. diss.]. Voronezh, 1999. 150 p.
 51. Dorozhkin V. P., Minigaliev T. B. *Tekhnologiya elastomernykh kompozitsiy* [Technology of elastomeric compositions]. Kazan: KGTU Publ., 2007. 235 p.
 52. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroenie i ispytaniya* [Technology of rubber: prescription and testing]. Sankt-Petersburg: NOT Publ., 2010. 620 p.
 53. Minigaliev T. B., Dorozhkin V. P. *Tekhnologiya rezinovykh izdeliy* [Technology of rubber products]. Kazan: KGTU Publ., 2009. 236 p.
 54. Kasakhara Kh., Sudzuki K., Umeda N. Poluchenie polimernoy kompozitsii [Preparation of the polymer composition]. *Kokay tokke kokho*, 1989, no. 33, pp. 337–347.
 55. Bartenev G. M., Baglyuk S. V., Tulinova V. V. Mikrostruktura polimernykh tsepey i relaksatsionnye svoystva polibutadienov [Microstructure of polymer chains and relaxation properties of polybutadienes]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1990, no. 7, pp. 1436–1443.
 56. Ladang M. Flame resistant polymers. Patent US, no. 125036, 1988. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (accessed 15 January 2018).
 57. Ivanov A. G., Kozhin V. N., Kosheleva G. V., Limonova P. A., Dolgova L. N., Boyarintseva O. I. Rezinovaya smes' na osnove butadien-stirol'nogo kauchuka [Rubber mixture based on butadiene-styrene rubber]. Patent SSSR, no. 1430395, 1988. Available at: <http://patents.su> (accessed 15 January 2018).
 58. Openov G. A., Andreev A. V., Lyashenko V. V., Karanatov G. K., Gorodnichiy L. B. Ebonitovaya smes' [Ebonite mixture]. Patent SSSR, no. 1041552, 1983. Available at: http://www.findpatent.ru/img_show/5753272.html (accessed 3 February 2018).
 59. Hiroshi F., Yuichi S., Akio I., Nobuyuki Y. Rubber composition for tire tread. Patent US, no. 4737535, 1988. Available at: <http://patents.google.com> (accessed 3 February 2018).
 60. Chattaraj P. P., Tiwari D. N., Tripathy D. K. Rubber compositions containing a mixture of alkyl esters of rosin acid. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 1993, no. 7, pp. 534–537.
 61. Kovzhina A. L., Tolmachev I. A., Myshlennikova V. A. Modifikatsiya dienovykh kauchukov smes'yu efira DEG i naftenovogo masla [Modification of diene rubbers with a mixture of DEG ether and naphthenic oil]. *Tezisy dokladov nauchnoy konferentsii "Problemy khimii i tekhnologii organicheskikh veshchestv i biotekhnologii"* [Abstracts of the reports of the scientific conference Problems of chemistry and technology of organic substances and biotechnology]. Leningrad, 1991, p. 36.
 62. Khazanov M. I., Bestuzheva T. A., Novitskiy A. Yu., Shishov N. I., Gordeev V. I., Pak Z. P. Rezinovaya smes' i sposob ee izgotovleniya [Rubber mixture and method of its manufacture]. Patent RF, no. 2000305, 1993. Available at: <http://bankpatentov.ru> (accessed 25 March 2018).
 63. Zmieviskiy P. K., Sal'nikov D. D., Mund M. L., Kostin N. I., Kachur I. Ya., Voronkova V. F. Vulkanizuemaya rezinovaya smes' na osnove dienovogo kauchuka [Cured rubber compound based on diene rubber]. Patent SSSR, no. 1024466, 1983. Available at: <http://patents.su> (accessed 15 January 2018).
 64. Graves D. F. Furazan oxide modified rubbers and rubber compositions containing same. Patent US, no. 4751271, 1988. Available at: <http://patents.su> (accessed 15 January 2018).
 65. Van der Saar Modified rubber composition. Patent Netherland, no. 188100, 1996. Available at: <http://patents.google.com> (accessed 12 June 2017).
 66. Khesin A. I., Skudatin M. E., Ushmodin V. N. Kantserogennaya opasnost' avtomobil'nykh shin [Carcinogenic danger of automobile tires]. *Natsional'naya bezopasnost' i geopolitika Rossii*, 2003, no. 10–11, pp. 51–52.
 67. Ivanov K. S., Surikova T. B. Ekologicheskoe vozdeystvie avtomobil'nykh shin v polnom zhiznennom tsikle [The environmental impact of car tires in the full life cycle]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii AAI, posvyashchennoy 145-letiyu MGTU "MAMI" "Avtomobilno- i traktorostroenie v Rossii: priority razvitiya i podgotovka kadrov"* [Materials of the Intern. scientific-technical. Conf. AAI, dedicated to the 145th anniversary of MSTU "MA-MI" "Automotive and tractor construction in Russia: development priorities and training of personnel"]. Moscow, 2009, pp. 63–67.
 68. Reddy M. V., Blackburn G. R., Schreiner C. A. Correlation of mutagenic potencies of various petroleum oils and coal tar mixtures with DNA adduct levels in vitro. *Mutation Research*, 1997, vol. 378, no. 1–2, pp. 89–95.
 69. Health and safety aspects of naphthenic oil. Available at: <http://www.nynas.com/naphthenics> (accessed 16 September 2017).
 70. Roy T. A., Blackburn G. R., Mackerer C. R. Evaluation of physicochemical factors affecting dermal penetration and carcinogenicity potency of mineral oils containing polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1996, no. 2, pp. 15–18.
 71. Grimmer G. Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons. *CRC Press*, 1983, no. 7, pp. 51–54.
 72. White P. A. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation Research*, 2002, vol. 515, no. 1–2, pp. 85–98.
 73. Harvey R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Chemistry and Carcinogenicity*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 396 p.
 74. Pashin Y. V., Bakhitova L. M. Mutagenic and Carcinogenic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ Health Prospect*, 1979, no. 4, pp. 208–214.
 75. Andrews A. W., Thibault L. H., Ljinsky W. The relationship between carcinogenicity and mutagenicity of some polynuclear hydrocarbons. *Mutation Research*, 1978, vol. 51, no. 3, pp. 311–318.
 76. International Agency for Research on Cancer. Available at: <http://www.iarc.fr> (accessed 14 October 2017).
 77. Federal'noe byudzhethnoe uchrezhdenie zdравookhraneniya «Federal'nyy tsentr gigieny i epidemiologii» [FBSU Federal Center for Hygiene and Epidemiology]. Available at: <http://fcgie.ru> (accessed 14 October 2017).
 78. United States Environment Protection Agency. Available at: <http://www.epa.gov> (accessed 14 October 2017).
 79. EPA/630/P-03/001F. Guidelines for Carcinogen Risk assessment U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2005. 166 p.
 80. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres). *Official Journal of the European Union*, 2005, vol. 48, pp. 51–54.
 81. Trimbach J. Perspektiven für Weichmacheröle in der Gummiindustrie. *GAK: Gummi, Fasern, Kunststoffe*, 2010, no. 7, pp. 425–428.
 82. Chokanandsombat Y., Sirisinha Ch. Influence of Aromatic Content in Rubber Processing Oils on Viscoelastic Behaviour and Mechanical Properties of Styrene-butadiene-rubber For Tyre Tread Applications. *Polymers & Polymer Composites*, 2014, vol. 22, no. 7, pp. 599–606.
 83. Khodov N. V., Kuimov A. F., Dolinskiy T. I. Sposob polucheniya plastifikatora i plastifikator [A process for producing a plasticizer]. Patent RF, no. 2313562, 2006. Available at: <http://www.freepatent.ru/images/patents/154/2313562/patent-2313562.pdf> (accessed 15 January 2018).
 84. Tsaplina M. E., Filippov A. V. Novoe pokolenie masel dlya proizvodstva shinnykh rezin [A new generation of oils for the production of tire rubber]. *Mir nefteproduktov*, 2013, no. 1, pp. 14–16.
 85. Kamenchuk Ya. A. Otrabotannye neftyanye masla i ikh regeneratsiya. Diss. kand. khim. nauk [Spent oil oils and their regeneration. Cand. chem. sci. diss.]. Tomsk, 2007. 131 p.
 86. Chernozhukov N. I., Kreyn S. E. *Okislyaemost' mineral'nykh masel* [Oxidability of mineral oils]. Moscow: Gostoptekhizdat Publ., 1955. 372 p.
 87. Chernozhukov N. I., Kreyn S. E. *Khimiya mineral'nykh masel* [Chemistry of mineral oils]. Moscow: Gostoptekhizdat Publ., 1995. 416 p.
 88. Monastyrskiy A. E. *Regeneratsiya, sushka i degazatsiya transformatornogo masla* [Regeneration, drying and degassing of transformer oil]. Saint-Petersburg: PEIPK Publ., 2002. 40 p.

89. Spirkin V. G., Fuks I. G. *Osnovy khimnotologii. Khimnotologiya v neftegazovom dele* [Fundamentals of chemotherapy. Chemistry in the oil and gas industry]. Moscow: Neft' i gaz Publ., 2003. 141 p.
90. Ostrikov V. V., Nagomov S. A., Kleymenov O. A., Prokhorenkov V. D., Kurochkin I. M., Khrennikov A. O., Dorovskikh D. V. *Toplivo, smazochnye materialy i tekhnicheskie zhidkosti* [Fuel, Lubricants and Technical Fluids]. Tambov: TGTU Publ., 2008. 304 p.
91. Ryabov V. D. *Khimicheskii sostav, svoystva i analiz uglevodorodov i drugikh komponentov nefti i gaza* [Chemical composition, properties and analysis of hydrocarbons and other components of oil and gas]. Moscow: Neft' i gaz Publ., 1997. 131 p.
92. Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Gurin P. D., Shkodich V. F. *Svoystva elastomernykh kompozitsiy s tekhnologicheskimi do-bavkami na osnove otrabotannogo mashinnogo masla* [Properties of elastomeric compositions with processing aids based on used machine oil]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universi-teta*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 131–135.
93. Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Gurin P. D. *Svoystva elasto-mernykh kompozitsiy s plastifikatorami na osnove vtorichnogo syr'ya* [Properties of elastomeric compositions with plasticizers based on secondary raw materials]. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4, pp. 55–60.
94. Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Kruglik N. V., Karmano-va O. V. *Primenenie plastifitsiruyushchikh do-bavok na osnove vtorichnogo neftekhimicheskogo syr'ya v rezinovykh smesyakh* [Application of plasticizing additives based on secondary petro-chemical raw materials in rubber mixtures]. *Vestnik Voronezh-skogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2016, no. 4, pp. 206–211.
95. 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.
96. GOST 12535-84. *Smesi rezinovyie. Metod opredeleniya vulkani-zatsionnykh kharakteristik na vulkametre* [State Standard 12535-84. Mixtures of rubber. Method for determining vulcanization char-acteristics on a volcameter]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p.
97. GOST 270-75. *Rezina. Metod opredeleniya uprugoprochnostnykh svoystv pri rastyazhenii* [State Standard 270-75. Rubber. Method for the determination of elastic-strength properties in tension]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p.
98. GOST 9.024-74. *Reziny. Metody ispytaniya na stoykost' k termicheskomu stareniiyu* [State Standard 9.024-74. Rubbers. Test methods for resistance to thermal aging]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 9 p.
99. Flory P. J., Rehner J. *Statistical mechanics of crosslinked poly-mer networks. II. Swelling*. *Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, no. 11, pp. 521–526. doi: 10.1063/1.1723792
100. Shutilin Yu. F. *Spravochnoe posobie po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Reference Guide on the Properties and Applica-tions of Elastomers]. Voronezh: VGTA Publ., 2003. 871 p.
101. 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.
102. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and prop-erties of materials based on elastomers]. Omsk: Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
103. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Struc-turing of elastomers]. Moscow: Khimiya Publ., 1978. 287 p.
104. Novakov I. A., Vol'fson S. I., Novopol'tseva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanization prop-erties of elastomeric compositions]. Moscow: Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
105. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Smirnov A. G., Tyutin V. A., Verbas V. V., Naumenko A. P. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovanie, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: evaluation, regulation, stabilization]. Moscow: SANT-TM Publ., 2001. 400 p.

Поступила в редакцию 18.04.2018

© Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, 2018