

УДК 678.046.8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ В СОСТАВЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ (ОБЗОР)

Н.Р. ПРОКОПЧУК¹, С.Н. КАЮШНИКОВ², К.В. ВИШНЕВСКИЙ¹⁺

¹ УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь.

² ОАО «Белшина», Минское шоссе, 213827, г. Бобруйск, Беларусь.

Описано влияние технологических добавок на процесс получения эластомерных композиций и изделий на их основе. Охарактеризовано сырье, используемое при производстве технологических добавок многофункционального действия. Рассмотрены экологические аспекты применения ингредиентов резин. Приведен механизм действия и охарактеризованы особенности применения цинкосодержащих технологических добавок в составе эластомерных композиций. Определены пластозластические, релаксационные свойства и кинетика вулканизации резиновых смесей с цинкосодержащими добавками, а также физико-механические свойства вулканизатов на их основе.

Ключевые слова: технологическая активная добавка, диспергатор, пластификатор, реологические свойства, кинетика вулканизации, активатор вулканизации, оксид цинка.

Введение

В резиновой промышленности для улучшения перерабатываемости эластомерных композиций используют в основном жидкие и термопластичные пластификаторы. Оказывая положительное действие на технологические свойства резиновых смесей, они в ряде случаев отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики резин. Этим недостатком лишены технологические активные добавки (ТАД), которые позволяют направленно регулировать технологические свойства смесей [1]. Основное воздействие ТАД оказывают на внутри- и межмолекулярные взаимодействия в каучуке. В результате улучшается весь комплекс реологических свойств резиновых смесей. Это приводит к снижению деструкции эластомера в процессе переработки, позволяет снизить температуру переработки при высоких скоростях (за счет уменьшения количества тепла, выделяющегося в результате механической работы), улучшить возможности совмещения эластомера с другими ингредиентами (диспергируемость) и получать изделия с минимумом дефектов. Улучшаются также условия эксплуатации оборудования: снижается воздействие на него резиновых смесей в процессе переработки, в том числе и образование загрязнений на формирующих деталях; уменьшается накопление статического заряда на поверхности вулканизата. При добавлении ТАД к каучукам низ-

кого качества можно снизить отклонения в вулканизационных характеристиках, связанные с непостоянством свойств резиновых смесей [2, 3].

В мировой практике для получения резиновых смесей и полуфабрикатов высокого качества в широком ассортименте используют ТАД, дозировка которых невелика. Их применение не вызывает проблем с дозированием, так как по своему агрегатному состоянию это твердые вещества с удобной выпускной формой (гранулы, крошка и т. д.) [4]. Использование технологических добавок открывает новые возможности совершенствования рецептуры и процесса изготовления резиновых смесей: сокращается количество мягчителей в рецептурах при сохранении или сокращении продолжительности цикла смешения [4], снижается стадийность изготовления [5, 6], повышается качество смешения, увеличивается скорость профилирования заготовок [7, 8], устраняются трудности, связанные с изготовлением и переработкой высоконаполненных резин [9, 10], некондиционных каучуков [11], улучшаются условия эксплуатации оборудования, что позволяет увеличить производительность и снизить энергозатраты. Применение технологических добавок позволяет повысить однородность и стабильность резиновых смесей и вулканизатов, и, в конечном итоге, улучшить качество готовой продукции.

Для того, чтобы выполнять в резиновых смесях одновременно разнообразные функции (диспергато-

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

ра, гомогенизатора, лубриканта), промышленные ТАД должны быть, как правило, смесевыми синергическими системами, веществами полифункционального действия [12].

На сегодняшний день на рынке ТАД представлены, в основном, иностранными компаниями, что в большинстве случаев означает достаточно высокие цены на них. В качестве таких продуктов используются Структолы (смесь цинковых солей ненасыщенных жирных кислот), Ultra-lube (смеси амидов, эфиров и солей металлов), Ultra-flow (цинковые соли жирных кислот) [5]. Из российских марок наиболее широко распространены Цинолы (смеси цинковых, кальциевых солей жирных и смоляных кислот) [5], Технол (смесь цинковой соли жирной кислоты и простого олигоэфира) [9], Диспрактол (композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой) [13], Оксанолы (смеси полиэфиров синтетических спиртов) [14].

В общем случае к технологическим добавкам относятся химические соединения, которые облегчают изготовление и переработку резиновых смесей и улучшают ряд технологических и технических свойств резин и резинордных компонентов [15, 16].

1. Влияние технологических добавок на основные процессы получения резинотехнических изделий

Необходимость повышения качества выпускаемой продукции заставляет шинные заводы применять высокорегулярные каучуки, высокодисперсные наполнители, сокращать содержание пластификаторов. К получаемым заготовкам предъявляются высокие требования по однородности резиновых смесей и точности геометрических размеров полуфабрикатов. Использование в рецептуре классических жидких пластификаторов в некоторой степени позволяет добиться гомогенизации резиновой смеси, но значительные дозировки (до 15 мас. ч.) в большинстве случаев негативно влияют на комплекс физико-механических свойств вулканизатов. Кроме того, дозировка жидких высоковязких ингредиентов в производстве вызывает определенные трудности [17]. Применение специального смесительного оборудования позволяет создавать резиновые смеси требуемого качества, но переход на такое смесительное оборудование требует больших материальных затрат [18–20].

Технологическое поведение эластомеров и резиновых смесей на перерабатывающем оборудовании в значительной степени зависит от их адгезионно-фрикционных свойств и когезионной прочности [21]. Для регулирования реологических свойств резиновых смесей в их состав вводят пластификаторы (алифатические, ароматические, нафтеновые углеводороды). Однако, в случае применения указанного типа веществ для достижения требуемого комплекса реологических характеристик необходимо вводить их в рецептуру резиновых смесей в больших дози-

ровках. Применение специальных ТАД, действующих как пластификаторы и «внутренние смазки», позволяет направленно и более эффективно воздействовать на реологическое поведение резиновых смесей при различных скоростях сдвига. ТАД, содержащие производные жирных кислот, по эффективности действия превосходят широко применяемые в рецептуре резиновых смесей ароматические масла [22].

Диспергаторы оказывают специфический смазывающий эффект, в результате чего улучшается текучесть и, следовательно, технологическое поведение резиновых смесей в процессе смешения, шприцевания, каландрования, вулканизации. Они снижают вязкость смесей, способствуют улучшению диспергирования ингредиентов, сокращению продолжительности и температуры смешения. Диспергаторы улучшают внешний вид поверхности изделий и способствуют стабилизации размеров заготовок при шприцевании [23].

Диспергаторы-модификаторы позволяют более эффективно проводить процесс смешения ингредиентов резиновой смеси. В патенте России [24] описан диспергатор, содержащий цинковую соль жирной кислоты фракции C_{10-25} , в качестве добавки жирную кислоту фракции C_{16-21} со степенью окисления 15–20 при массовом соотношении указанных компонентов (50–60):(40–50) или (50–60):(30–40):(10–20).

Широкое применение среди диспергаторов нашли продукты расщепления животных жиров – олеиновая и стеариновая кислоты, а также синтетические жирные кислоты (СЖК), получаемые при окислении парафиновых углеводородов нефти. В состав СЖК входят главным образом фракции C_{17-20} (около 80%), содержание низкомолекулярной фракции должно быть минимальным. Особое внимание уделяется очистке СЖК от примесей дикарбоновых и изокилот, которые увеличивают жесткость смесей и значительно снижают прочность связи резин с кордными тканями [24].

В настоящее время наиболее широко в промышленности применяется стеариновая кислота. Однако, как отмечается в ряде работ [25–28], она является не самым эффективным диспергатором. В частности, замена стеариновой кислоты на цинковые соли насыщенных или ненасыщенных жирных кислот способствует повышению степени диспергирования наполнителей [29]. В качестве эффективных диспергаторов могут быть использованы также и другие производные жирных кислот, например, эфиры, кальциевые или натриевые соли и другие соединения [30].

Степень влияния ТАД на изменение реологических свойств каучуков и резиновых смесей определяется химической природой соединений, входящих в состав технологических добавок, а также типом эластомера. Так, при сравнении влияния амидов жирных кислот и смол на реологические свойства смесей на основе различных каучуков было уста-

новлено [31], что введение в структуру молекул технологических добавок ароматического кольца приводит к снижению пластифицирующего действия амидов по сравнению с амидами жирных кислот. Жирные кислоты с короткой углеводородной цепью (например, каприновая) оказывают более ярко выраженный пластифицирующий эффект, чем их гомологи с более длинной гидрофобной частью молекулы (например, стеариновая) [29]. Производные жирных кислот (их соли, оксипропилированные производные, эфиры) являются еще более эффективными пластификаторами, чем жирные кислоты. Изучение влияния цинковых, кальциевых солей и эфиров жирных кислот на реологическое поведение резиновых смесей на основе различных каучуков [32] показало селективность воздействия указанных веществ на вязкость резиновых смесей в зависимости от типа эластомера.

Смесь стеарата цинка с синтетической жирной кислотой имеет торговое название Диспактол. В Диспактол М входит также оксипропилированная жирная кислота [33]. Установлено, что введение данных компонентов в резиновую смесь снижает энергозатраты на смешение. Влияние этих технологических добавок на пластичность и вязкость смесей незначительно, при этом улучшается шприцуемость смесей, повышается скорость и снижается эластическое восстановление по профилю при одинаковой частоте вращения шнека. На физико-механические показатели Диспактол практически не влияет.

Диспактол М по сравнению с Диспактолом более эффективен. Отмеченное выше улучшение шприцуемости при использовании Диспактолов позволяет исключить из рецептуры резиновых смесей термопластичные пластификаторы (рубракс, АСМГ). Введение Диспактола М снижает гистерезисные потери и повышает износостойкость вулканизатов [34].

Подобно был исследован [35] продукт Эластид, являющийся кубовым остатком производства поликапроамида, в смесях на основе СКИ-3, СКМС-30, СКН-26. Исследование Эластида в резиновых смесях на основе диеновых эластомеров показало эффективность его использования в качестве вторичного ускорителя в сочетании с ускорителями тиазольного типа, а также как технологической добавки, улучшающей каркаемость и шприцуемость смесей. Данный продукт представляет собой цинковую и/или кальциевую соль смеси высших жирных кислот от белого до коричневого цвета, нерастворимую в воде, частично растворимую в спирте и разбавленных минеральных кислотах. ТАД применяется в производстве шинных и резинотехнических изделий для улучшения степени диспергирования ингредиентов резиновых смесей.

Еще одним представителем ТАД является ЦАД-1 [36]. На сегодняшний день ЦАД-1 используется на шинных предприятиях для следующих целей:

- сокращения стадийности смешения резино-

вой смеси протектора грузовых шин (комбинация каучуков СКИ-3 и СКД) с 3-х до 2-х стадий;

- стабилизации процесса смешения – снижение усадки резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов;

- снижения энергетических затрат при смешении до 15 %;

- повышения качества полуфабрикатов (заготовок), однородность поверхности, снижение усадочных явлений, устранение эффекта «рванная кромка» [34].

Вулканизация в значительной мере определяет поведение при эксплуатации резиновых изделий, поскольку свойства резин зависят не только от структуры вулканизуемого эластомера, но и от строения пространственной сетки, определяемого, в основном, типом вулканизирующей группы и условиями эксплуатации. Как известно [37], растворимость многих вулканизирующих веществ в малополярных эластомерах крайне низка и составляет десятые и сотые доли процента. Между тем, кинетические закономерности процесса вулканизации и топология вулканизационных структур определяются размером и характером распределения низкомолекулярных веществ в объеме эластомера. Первые акты взаимодействия вулканизирующих агентов между собой и с эластомером происходят в условиях неоднородного распределения поперечных связей в вулканизате. Такая неоднородность возрастает в процессе вулканизации в связи с возникновением областей с повышенной полярностью. Растворимость ингредиентов вулканизирующей системы может быть повышена за счет использования специальных кислородсодержащих технологических добавок [31, 38]. При использовании ТАД следует учитывать, что они могут действовать и как вторичные ускорители, и как активаторы процесса вулканизации. Функция вторичных ускорителей вулканизации в основном присуща органическим соединениям, содержащим гетероатомы: кислородсодержащим полиэфирам, азотсодержащим производным жирных кислот. Введение в рецептуру резиновых смесей ТАД определенного состава обеспечивает повышение скорости протекания реакций в индукционном и главном периодах вулканизации, рост степени сшивания. Степень влияния ТАД на процесс серной вулканизации определяется как строением молекулы ТАД, так и типом применяемого ускорителя. Помимо влияния на кинетику процесса сшивания, технологические добавки могут оказывать влияние и на структуру образующейся вулканизационной сетки [39].

2. Сырье для производства технологических добавок многофункционального действия

Большая часть ТАД изготавливается на основе нефтехимического сырья, что обуславливает их высокую стоимость, затрудняет широкое внедрение в производство [4]. Поэтому все большее внимание уделяется получению технологических добавок на

основе сырья растительного происхождения [40].

Наиболее доступным и возобновляемым исходным сырьем для получения высших жирных кислот являются различные растительные масла (рапсовое, хлопковое и подсолнечное), а также побочные и вторичные продукты масложировых производств [41]. Одним из альтернативных нефти источников углеводородного сырья может служить таловое масло [42].

На основе сопутствующих продуктов производства растительных масел разработана [4] технология получения технологических активирующих добавок серий ОМК и ВЦ-20, которые из-за малой токсичности и сравнительно низкой стоимости могут использоваться в составе различных полимерных композиций, заменяя нефтехимические продукты. Активирующие добавки ВЦ-20 дополнительно содержат оксид цинка (ZnO) и соли жирных кислот природного происхождения. Использование активирующей добавки ВЦ-20 в качестве активатора вулканизации, в том числе в комбинации с традиционно применяемыми оксидом цинка и стеариновой кислотой, позволит снизить себестоимость изделий [4].

Основной вклад в активность солей высших карбоновых кислот в качестве ТАД в резиновой смеси вносит характер межмолекулярных взаимодействий в их расплаве и возможность образования дефектных кристаллических структур с низкой температурой плавления. Установлено, что повышению эффективности ТАД на основе цинковых и кальциевых солей высших карбоновых кислот способствует комбинирование как их углеводородных частей за счет различной ненасыщенности и молекулярной массы, так и полярных частей (катионов металлов). В резиновых смесях на основе каучуков, содержащих значительное количество некаучуковых компонентов смоляной природы, наибольшей эффективностью обладают композиции солей жирных кислот, а в резиновых смесях на основе каучуков, содержащих незначительное количество некаучуковых компонентов жирной природы, композиции солей смоляных и жирных кислот [43, 44].

Маслами не нефтяного происхождения заменяют традиционные технологические нефтяные масла в резиновых смесях. Эти масла, полученные из возобновляемых растительных и животных источников, имеют ряд преимуществ. Примером применения не нефтяных масел может служить резиновая смесь, содержащая натуральный или синтетический каучук, вулканизирующий агент, белую сажу и масло не нефтяного происхождения, содержащее в боковых цепях фрагменты жирных кислот, причем $\geq 50\%$ боковых цепей имеют ≥ 1 ненасыщенную связь. Смеси не содержат силановых связующих агентов и добавок, которые могут генерировать канцерогенные нитрозамины. Боковые цепи жирных кислот частично присоединяются к каучуку, действуя как внутренние пластификаторы [45].

Важными характеристиками протекторных ре-

зин зимних шин являются температура стеклования, твердость резин после теплового старения и при низких температурах. Результаты испытаний растительных масел в сравнении с нефтяными пластификаторами показали, что лучшими из исследованных резин по комплексу свойств, предъявляемых к зимним шинам, являются резины с применением растительных масел с содержанием ненасыщенных жирных кислот ($C > 18$) не ниже 18% и йодным числом > 120 [46].

Хелат цинка может быть хорошим заменителем ZnO в качестве активатора без негативного воздействия на процесс сшивания и физико-механические свойства вулканизатов. Его применение позволяет уменьшить количество ионов цинка в резиновых смесях на 40% по сравнению со смесями, содержащими ZnO [47]. Хелатные соединения цинка равномерно распределяются в эластомере, поэтому их поверхность доступна для взаимодействия с серой и ускорителями [47].

На основании цинковых и кальциевых солей СЖК организовано производство ряда технологических добавок, являющихся одновременно диспергаторами и активаторами вулканизации (Диспрактолы, Диспактолы, Цинолы) [49–52].

Фирма «Счил» (Schill and Seilacher) представила технологическую добавку «Структол EF55» (Struktol EF55), обеспечивающую улучшение шприцевания резиновых смесей, особенно с высокоактивными наполнителями [52].

Фирма «Интернешейшнл техникэл полимер системс» (International Technical Polymer Systems) производит неорганические полимерные нетоксичные экологически чистые, теплостойкие модификаторы «Интэк» (INTEC), заменяющие в резиновой смеси 4–5 ингредиентов с лучшими результатами. При введении «Интэк» улучшаются показатели скорости экструзии, течения, времени смешения, каркаемости. «Интэк» способствует сохранению размеров заготовок после шприцевания, снижает усадку смесей после шприцевания, а также увеличивает скорость экструзии. Особенно важно, что эти модификаторы ингибируют образование нитрозоаминов [53].

Фирма «Гудьир» (Goodyear Tires) применила в качестве технологической добавки в резиновых смесях на основе НК и диеновых каучуков моноэфир канифольевой кислоты в сочетании с донором метиленовых групп. Вулканизаты резиновых смесей с предложенной добавкой имеют улучшенные показатели модулей упругости и сопротивления раздиру [53].

Фирма «Бриджстоун» (Bridgestone) сообщила, что улучшения технологических свойств резиновых смесей и повышения износостойкости вулканизатов можно добиться, вводя в наполненные техническим углеродом (ТУ) смеси насыщенные органические кислоты, содержащие не менее двух двойных связей [53].

Промоторы перерабатываемости выбирают с

учетом типа, состояния оборудования и технологической схемы производства резиновых смесей, а также с учетом методов переработки – каландрование, шприцевание, формование [25, 55, 56].

3. Механизм действия технологических добавок в эластомерных композициях

В работе [43] разработан доступный метод первоначальной оценки эффективности ТАД на основе композиций солей высших карбоновых кислот, основанный на определении краевых углов смачивания расплавом солей поверхности ТУ и каучука.

Выявлено [57], что основной вклад в активность солей высших карбоновых кислот в качестве ТАД в резиновой смеси вносит характер межмолекулярных взаимодействий в расплаве и возможность образования дефектных кристаллических структур с низкой температурой плавления. Повышению эффективности ТАД на основе цинковых и кальциевых солей высших карбоновых кислот, как уже упоминалось, способствует комбинирование как их углеводородных частей за счет изменения ненасыщенности и молекулярной массы, так и полярных частей (катионов металлов) [74].

Анализ структуры соединений, применяемых в качестве ТАД, показывает, что с химической точки зрения в основном это дифильные вещества, отличающиеся структурой полярной и неполярной частей молекулы, представляющие собой различные ПАВ. ПАВ играют существенную роль в процессах приготовления и переработки резиновых смесей. Они используются в качестве активаторов вулканизации, технологических добавок, обеспечивающих улучшение диспергирования и равномерное распределение всех компонентов резиновой смеси, улучшают совместимость наполнителей с полимерной матрицей, регулируют межфазные взаимодействия на границах раздела фаз [25, 58, 59].

Высшие жирные кислоты и их соли являются традиционными ингредиентами резиновых смесей, обладающими помимо способности к изменению коллоидно-химических характеристик системы свойствами структурных пластификаторов [25].

Постоянно ведется поиск новых, более эффективных ПАВ и оптимальных условий введения этих добавок. Одновременно продолжается изучение механизма влияния ПАВ на реологические свойства резиновых смесей, ускорение процесса вулканизации и физико-механические показатели вулканизатов. Анализ научно-технической литературы и выполненные ранее исследования [60] влияния ненасыщенных высших жирных кислот на плотность структурной сетки и вулканизационные характеристики указывают как на полифункциональность действия ПАВ, так и на их способность избирательно и направленно изменять свойства эластомеров [61]. В соответствии с закономерностями классической коллоидной химии при использовании ПАВ в сложных многокомпонентных системах высокую эффективность комплексного действия могут обес-

печить композиции различных ПАВ [62–64]. Так, синергический эффект установлен при изучении кристаллизации изопренового каучука в присутствии смеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [65]. Это открывает широкие возможности для создания рецептур резиновых смесей. Все вышесказанное вызывает научный и практический интерес к использованию смесей ПАВ в качестве технологических добавок широкого спектра действия [65].

Характерным свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границе раздела фаз. Природа поверхности при этом радикально изменяется, и наиболее общим следствием этого процесса является понижение поверхностного натяжения. Покрывая поверхность твердых тел тончайшими адсорбционными слоями, ПАВ позволяют при введении их в систему в весьма малых количествах резко изменять условия взаимодействия фаз и ход физико-химических процессов [20, 66]. Другой отличительной особенностью ПАВ является их способность образовывать так называемые мицеллы, представляющие собой термодинамически устойчивые ассоциированные коллоидные частицы из дифильных молекул, способные сольбилизовать полярные и неполярные соединения, также оказывая при этом влияние на ход физико-химических процессов [67].

Способность ТАД воздействовать на процесс смешения, облегчая внедрение наполнителя в эластомерную матрицу, повышая степень диспергирования наполнителей и обеспечивая равномерность его распределения, обусловлена прежде всего их адсорбционной активностью. ПАВ, адсорбируясь на поверхности наполнителя, лиофилизуют ее по отношению к эластомерной матрице, способствуя лучшему смачиванию частиц наполнителя макромолекулами каучука, ускорению внедрения наполнителей в эластомерную матрицу, снижению энергозатрат на процесс смешения. Степень модификации зависит от адсорбционной активности молекул веществ, составляющих ТАД, и определяется химическим строением этих молекул, а также удельной поверхностью наполнителя и химической природой его поверхности. Диспергирующее действие ПАВ обусловлено эффектом Ребиндера основанном на том, что вследствие адсорбции ПАВ на поверхности клиновидных дефектов и микротрещин, возникающих при воздействии на агломераты наполнителя механических нагрузок, образуются адсорбционные слои, которые, достигая устья микротрещин, препятствуют их смыканию после снятия нагрузок и тем самым облегчают диспергирование [66]. Кроме того, адсорбируясь на поверхности наполнителя, ПАВ образует адсорбционный слой, препятствующий агломерации частиц [20].

Самым распространенным наполнителем, применяемым в шинной промышленности, является ТУ. ТУ имеет ярко выраженную гидрофобность, высокую дисперсность и высокоразвитую пористость. Адсорбционные свойства ТУ обусловлены его вы-

сокой удельной поверхностью и свойствами поверхностного слоя. Величина поверхностного контакта наполнителя с эластомером и ингредиентами резиновой смеси в значительной мере определяется морфологией ТУ (размером, формой, структурностью первичных агрегатов частиц). Поверхностный слой ТУ химически и энергетически неоднороден. Химическая неоднородность определяется наличием различных функциональных групп, в состав которых входит кислород, водород и сера. Помимо функциональных групп на поверхности ТУ имеются активные атомы водорода [68-69]. Для обеспечения эффективного воздействия ТАД на процесс смешения необходимо, чтобы молекулы ПАВ, входящие в состав ТАД, хемосорбировались на поверхности наполнителя или чтобы основной вклад в величину адсорбции вносила адсорбция за счет физического воздействия с образованием водородных связей активных центров наполнителя с функциональными группами ингредиентов смеси. В этом случае молекулы ПАВ не вытесняются с поверхности наполнителя адсорбирующимися макромолекулами эластомера [18].

Стеариновая кислота адсорбируется на поверхности ТУ по смешанному механизму (химически и физически) с преобладающим вкладом физической адсорбции на базисных плоскостях. Соли жирных кислот хемосорбируются на поверхности наполнителя любой природы, что и является, по видимому, причиной их более эффективного действия в качестве диспергатора ТУ, чем стеариновой кислоты. Оксигетилированные производные жирных кислот адсорбируются в основном на кислород содержащих центрах поверхности ТУ с образованием водородных связей, что также обеспечивает их большую эффективность воздействия на процесс смешения эластомеров с данным наполнителем [59].

Применение ТАД как средства улучшения равномерности распределения и диспергирования труднорастворимых порошкообразных компонентов резиновых смесей, таких как сера, тиурам, модификатор РУ также основывается на способности веществ, составляющих ТАД, проявлять поверхностно-активные свойства [69]. Влияние ПАВ на распределение ингредиентов резиновой смеси объясняется с коллоидно-химической точки зрения рядом факторов [69-72]:

- ПАВ понижает поверхностное натяжение твердых частиц порошкообразных ингредиентов, что способствует их лучшему распределению в каучуке;

- адсорбируясь на поверхности ингредиентов, ПАВ образуют адсорбционный слой, препятствующий агломерации частиц;

- часть труднорастворимых ингредиентов растворяется в полярных ядрах обратных мицелл, образуемых дефектными молекулами ПАВ.

ПАВ играют существенную роль не только в процессах приготовления и переработки резиновых

смесей, но и при вулканизации эластомерных композиций, способствуя улучшению диспергирования и равномерному распределению компонентов вулканизирующей группы, а также регулированию межфазных взаимодействий на границах раздела фаз при образовании действительного агента вулканизации (ДАВ) [25, 26].

Вулканизация – основной процесс получения резины из сырой резиновой смеси путем образования трехмерной сетки поперечных связей между молекулами каучука [73-77]. Образование сетки химических поперечных связей в эластомерах возможно и в отсутствие вулканизирующих агентов за счет реакций между реакционноспособными группами полимеров. При высоких температурах это имеет место, например, в смеси ПВХ и БНК [78].

Вулканизирующие системы для ненасыщенных каучуков обычно содержат серу, поэтому разрабатываются меры, предотвращающие ее пыление, в том числе за счет грануляции [79]. Для устранения выцветания серы используют ее сополимеры с дигидропентадиеном [80], стиролом [81]. Предлагается также использовать смесь серы с высокомолекулярной смолой [82], растворы серы в нафтеновых маслах, серосодержащие олигобутadiены [83].

Активаторы вулканизации – это компоненты вулканизирующей системы, которые повышают эффективность действия ускорителей. Обычно применяют неорганические и органические активаторы. Наиболее распространенными активаторами являются оксиды металлов и длинноцепные жирные кислоты [84].

Наибольший эффект достигается при применении органических ускорителей вулканизации совместно с ее активаторами – некоторыми оксидами и гидроксидными металлами. Лучшее качество резинам придают добавки в рецептуре так называемых вторичных активаторов – жирных кислот: стеариновой, олеиновой и др., которые участвуют в образовании ДАВ и реакциях с ними связанных [65, 73, 85]. Активаторы вулканизации являются одними из важных компонентов вулканизирующих групп, без которых, в большинстве случаев, нельзя получить технически ценные вулканизаты [86-88].

Среди существующих в литературе взглядов на роль активаторов вулканизации можно отметить образование солеобразных соединений ускорителей с оксидами металлов, которые могут быть более активны. Взаимодействуя с серой, они образуют промежуточные соединения, выделяющие серу в виде радикалов или в другой активной форме [89].

Жирные кислоты рассматриваются как активаторы, необходимые наряду с оксидом цинка в смесях с меркаптобензотиазолом. Чаще всего применяемый продукт представляет собой смесь насыщенных алифатических кислот с 12-18 атомами углерода. Минимальное количество продукта, необходимое для активации близко к 2,0 мас. ч. Приведенные в табл. 1 данные указывают, что оптимальное молярное соотношение стеариновой кислоты и окиси цин-

ка примерно близко единице. Повышение этого соотношения приводит к значительному уменьшению условного напряжения при заданном удлинении резин [76].

Таблица 1 – Влияние количества оксида цинка на условное напряжение при 300 %-ном удлинении резин из НК [76]

Количество ZnO, мас. ч.	Молярное соотношение стеариновой кислоты и ZnO	Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа
0	0,08	12,5
2,2	0,32	16,0
5,6	0,81	17,1
15,8	2,30	15,2

Примечание: исходная смесь (мас. ч.): НК – 100; сажа NAF – 50; меркаптобензтиазол – 1,0; сера – 3,0; ZnO – 1,95. Вулканизация 30 мин при 142 °C

Жирные кислоты в температурно-временных условиях реальных процессов изготовления резиновых смесей взаимодействуют с оксидом цинка с образованием соответствующих солей. Реакция протекает достаточно быстро и при относительно низких температурах [23]. При исследовании влияния смесей стеариновой и олеиновой кислот на комплекс свойств резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука обнаружено, что при соотношении олеиновой и стеариновой кислот 60:40 (мас. ч.) ряд показателей полученных резин превышает соответствующие аддитивные значения для резин на основе индивидуальных кислот [90–92]. Кроме того, в процессе изготовления резиновые смеси имеют удовлетворительные технологические свойства. Сравнительный анализ действия индивидуальных стеариновой и олеиновой кислот, а также их смеси оптимального состава на молекулярно-топологическую структуру резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука в процессе изотермической вулканизации показал, что целесообразнее использовать смесь этих кислот [92].

Образующиеся в процессах взаимодействия компонентов активирующей системы цинковые соли жирных кислот состоят из типично дифильных молекул, склонных к ассоциации и мицеллообразованию. С ростом длины углеводородного радикала при переходе от энантата цинка к стеарату цинка наблюдаются значительное падение растворимости и изменения в структуре их растворов в каучуке. Если энантат цинка во всем диапазоне концентраций образует молекулярные растворы, то уже лаурат цинка проявляет склонность к ассоциации с образованием в каучуке «обратных» мицелл. При этом с увеличением длины углеводородного радикала (при переходе от лаурата к стеарату цинка) критическая концентрация мицеллообразования снижается практически в 4 раза и наблюдается рост теплоты растворения. Ассоциация молекул цинковых солей жирных кислот в каучуках с образованием обратных мицелл протекает с положительным тепловым эффектом, при этом энтальпия мицеллообразования близка к теплотам их растворения [23].

Близость значений теплоты растворения и энтальпии мицеллообразования цинковых солей указывает на тождественность характера взаимодействия между молекулами соли в твердом состоянии и в мицеллах, образующихся в среде каучука. Этот результат подтверждается данными рентгеноструктурного анализа цинковых солей жирных кислот, согласно которому в твердом состоянии они образуют блоки упорядоченной структуры, различным образом ориентированные относительно друг друга, причём каждый блок содержит небольшое число молекул [23].

Таким образом, ещё до начала процесса вулканизации цинковые соли жирных кислот образуют в среде каучука коллоидно-химические структуры, которые могут существенным образом влиять на распределение и реакционную способность ингредиентов резиновых смесей. В ряду цинковых солей с увеличением длины углеводородного радикала при переходе от энантата цинка (молекулярные растворы) к стеарату цинка (мицеллярные растворы) значительно возрастает влияние на такие показатели процесса ускоренной дифенилгуанидином серной вулканизации, как скорость вулканизации, степень сшивания и эффективная энергия активации. В наполненных резиновых смесях механизм действия компонентов активирующей группы носит более сложный характер, поскольку жирные кислоты действуют в таких системах и как диспергатор наполнителя. Эффективность действия жирных кислот как диспергаторов ТУ возрастает с уменьшением длины углеводородного радикала кислоты [23].

Для получения свободных жирных кислот и/или их солей, применяемых в рецептурах резиновых смесей в качестве диспергатора ингредиентов, технологической добавки, активатора вулканизации каучуков применяют метод гидролитического расщепления жировой фракции отходов стадии деметаллизации саломаса [93]. Наиболее перспективным для проведения гидролиза жиров являются ферментативные методы. Это обусловлено тем, что процесс осуществляется в одну стадию при достаточно невысоких температурах и характеризуется практически полным отсутствием сточных вод по сравнению с химическими методами [94–96]. Анализ экспериментальных данных показал, что опытные технологические добавки оказывают пластифицирующее влияние на резиновые смеси, снижая вязкость композиций, обеспечивая при этом необходимую скорость вулканизации. Ускорение процессов структурирования при введении добавок в серийную резиновую смесь связано с синергическим действием жирных кислот и их солей [71], содержащихся в ТАД с активаторами вулканизации рецепта (стеариновая кислота и ZnO). По уровню упругопрочностных показателей серийные и опытные резины близки.

Увеличение содержания жирной кислоты снижает энергию активации вулканизации, причём в наибольшей степени этот эффект проявляется при

использовании стеариновой кислоты. Увеличение содержания стеариновой кислоты в активирующей системе приводит к увеличению плотности поперечных связей по сравнению с системой с олеиновой кислотой. Сопротивление старению и раздиру вулканизатов, полученных с использованием комплекса стеариновая кислота / ZnO, выше полученных с применением олеиновой кислоты [97].

Существует несколько подходов, объясняющих влияние технологических добавок, основу которых составляет ПАВ, на процесс вулканизации. Один из них основывается на способности ПАВ образовывать в неполярных растворителях обратные мицеллы [67]. Предполагают, что вулканизирующие агенты сольбилизируются в полярном ядре мицеллы. Это приводит к повышению растворимости вулканизирующих агентов в каучуке, равномерности их распределения, что в свою очередь вызывает увеличение скорости химических реакций, приводящих к сшиванию каучука. Благодаря ускорению образования комплекса активатор-ускоритель в локальных объемах полярного ядра мицелл обеспечивается образование сульфидирующего комплекса, что приводит к резкому снижению энергии активации процесса сшивания [73, 75].

Известно [98], что активирование агента вулканизации и часть его реакций с каучуком происходит на границе раздела фаз, а жирные кислоты и другие ПАВ, в значительной мере выполняют функцию катализатора межфазных реакций. При данном подходе процесс сшивания рассматривается как результат последовательных циклов реакций, инициируемых ПАВ гидрофильной поверхности дисперсной фазы и развивающихся в дисперсионной среде каучука

ПАВ в резиновой смеси действует подобно полярному растворителю или ТУ, оказывающих ускоряющее действие на образование полисульфидного фрагмента ускорителя – предшественника сшивания. При этом ПАВ изменяют диэлектрическую проницаемость среды и приводят к активации процесса сшивания [99].

Еще одной причиной ускоряющего воздействия ряда ПАВ на процесс вулканизации является способность этих веществ избирательно координировать на себя молекулы некоторых веществ, в том числе молекулы агентов вулканизирующей группы, облегчая тем самым процесс образования ДАВ [100].

Использование комбинации цинковых солей жирных и ароматических кислот приводит не только к уменьшению реверсии, но и к улучшению динамических свойств резин [101]. Перспективными соединениями для активации ZnO являются соединения класса лактамов, обладающие поверхностно-активными свойствами и ускоряющие процесс вулканизации каучуков. В работе [102] детально исследовались свойства бинарного сплава ϵ -капролактама – стеариновая кислота и характер взаимодействия его компонентов с целью выявления вклада сплава в свойства композиции в целом. Своеобразие

пространственного расположения, когда молекула ϵ -капролактама окружена молекулами стеариновой кислоты, усиливает поверхностно-активные свойства сплава, что, в свою очередь, оказывается полезным для обеспечения лучшего диспергирования наполнителя в каучуке. Исследования [102, 103] показали, что под влиянием бинарного расплава ϵ -капролактама – стеариновая кислота происходит увеличение дефектности кристаллической структуры ZnO, что в свою очередь способствует повышению активирующего влияния на процесс вулканизации тройного сплава в целом.

Тройная композиция может быть использована в качестве основы для получения новых компонентов вулканизирующей группы, обеспечивающих активацию вулканизации каучуков. Полученные продукты названы диспрактолами (от слов диспергатор и активатор). Диспрактол I – диспергатор и активатор на основе комплексного соединения цинка. Диспрактол I представляет собой комплексную соль цинка, полученную в эвтектическом расплаве веществ. Вещества, взятые для получения соли, выполняют функцию диспергатора, активатора и ускорителя вулканизации. При этом комплексная соль этих веществ обеспечивает меньшую энергию активации вулканизации каучука, чем ингредиенты серийной резиновой смеси, введенные в эластомерную матрицу обычным приемом.

Добавление к тройной композиции ϵ -капролактама – стеариновая кислота – ZnO замедлителя подвулканизации N-цикло-гексилтиофталимида, а также ускорителя вулканизации 2-меркаптобензиазола повышает эффективность данных композиций. Установлено, что при температуре синтеза 110–115 °С в расплаве образуются цинковые соли, ускоряющие структурирование каучуков [104].

Более выраженное активирующее влияние диспрактола I на процесс структурирования резиновой смеси проявляется в повышении условного напряжения при заданном удлинении, скорости вулканизации и максимального крутящего момента. Весьма ощутимо действие диспрактола I на увеличение индукционного периода, что существенно снижает возможность преждевременной вулканизации резиновой смеси. Следует также отметить, что для вулканизатов, содержащих диспрактол I, увеличиваются работа разрушению, сопротивление раздиру и динамическая выносливость [51]. Увеличение работы разрушения можно связать с лучшим распределением ТУ в каучуке. Этот эффект особенно отчетливо проявляется в высоконаполненных протекторных резиновых смесях, содержащих до 70 мас. ч. ТУ на 100 мас. ч. каучука. Для каркасных смесей, наполненных 50 мас. ч. ТУ, это проявляется в меньшей степени [105]. Улучшение распределения наполнителя объясняется наличием поверхностно-активных свойств у диспрактола I. Методом оптической микроскопии (ГОСТ 8.504–84) определено, что по способности к разрушению агломератов ТУ стеариновая кислота и диспрактол I находятся на одном

уровне. Для вулканизатов, содержащих диспрактол I, характерно увеличение условного напряжения при заданном удлинении и сопротивление раздиру с одновременным уменьшением условной прочности и относительного удлинения при разрыве.

Производственный опыт показал целесообразность использования диспрактола I с целью уменьшения энергопотребления путем сокращения времени вулканизации. Диспрактол I, обладая функциями замедлителя подвулканизации, активатора и ускорителя вулканизации, а также диспергатора ингредиентов, не только способствует скорейшему достижению оптимума вулканизации, но и получению изделий высокого качества [106, 107].

Известно [51], что диафен ФП образует с ϵ -капролактамом при массовом соотношении 1:1 эвтектический расплав с температурой каплепадения 12 °С. Поэтому применение небольшого количества диафена ФП в составе диспрактола Z сопровождается снижением вязкости реакционной массы. Небольшая вязкость расплава, в свою очередь, позволяет повысить содержание ZnO в композиции до 36%. Такое большое количество активированного ZnO в диспрактоле Z, позволило осуществить замену цинковых белил в рецептуре резиновых смесей на разработанный продукт. Полная замена ZnO в рецептуре резиновых смесей на диспрактол Z приводит к уменьшению времени вулканизации, повышению прочности вулканизатов и стойкости к воздействию растворителей.

Диспрактол ZCI содержит 38 мас.% ZnO, активированного бинарным расплавом ϵ -капролактама – стеариновой кислоты, взятым при мольном соотношении 2:3. При таком соотношении, образуются ассоциаты, обладающие свойствами ПАВ. Замена 30% ZnO на диспрактол ZCI обеспечивает сокращение времени вулканизации за счет повышения скорости структурирования. Наблюдается также улучшение распределения ТУ в резиновой смеси, содержащей диспрактол ZCI.

В состав диспрактола K-16, с целью усиления его влияния на процесс вулканизации, введен каптакс (2-меркаптобензотиазол). Применение диспрактола K-16 в смесях вместо ускорителей тиазольного типа (альтакса и каптакса) способствует снижению стоимости резиновых смесей из-за применения более дешевого ускорителя и улучшению экологической обстановки на предприятиях, благодаря непьющей форме продукта [51].

4. Некоторые экологические аспекты применения ингредиентов в резиновой промышленности

В последние десятилетия растет угроза существенного загрязнения окружающей среды вследствие интенсивной техногенной деятельности человека. Особенно опасны продукты химической и нефтехимической промышленности, в том числе органические ускорители серной вулканизации каучуков, ко-

торые подвергаются фотохимическим превращениям с образованием нитрозоаминов, являющимися сильными канцерогенными веществами, выделяющимися в воздушную и водную среды после сублимации в процессах хранения ускорителей на складах и после миграции из резин при эксплуатации, обслуживании, ремонте и хранении изделий [108]. Частицы, образующиеся при истирании шины, состоят на 61% из каучука, на 29% – из ТУ и на 10% – из химикатов и технологических добавок. Эти частицы являются существенным источником канцерогенных веществ различных классов [109]. В загрязнении окружающей среды особая роль отводится тяжелым металлам. Одним из них является цинк. Несмотря на то, что цинк является важным биоэлементом, его поступление в организм в повышенных количествах вызывает нарушения функционального состояния отдельных органов и систем.

С апреля 2004 года Европейский союз объявил ZnO опасным для окружающей среды. С экологической точки зрения, содержание ZnO должно быть настолько низким, насколько это возможно [110].

Несмотря на то, что ZnO признан лучшим активатором вулканизации, сейчас возникает все больше беспокойств по его влиянию на окружающую среду и организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, при использовании резиновых изделий (в том числе шин), в процессе утилизации, например через выщелачивание в участках закапывания мусора, происходит выброс ZnO в окружающую среду. Пока не найдено вещество способное полностью заменить собой ZnO, при этом имеющее такие же свойства, как и ZnO [111].

С увеличением продолжительности вулканизации смеси, не содержащей ZnO, сшивания каучука практически не наблюдается, несмотря на то, что почти вся введенная сера присоединяется к каучуку. ZnO уже при концентрации 0,5 мас. ч. оказывает заметное структурирующее действие. Увеличение концентрации ZnO до 3,0 мас. ч. обуславливает интенсивный рост числа поперечных связей. Дальнейшее повышение концентрации ZnO мало сказывается на эффективности структурирования. Сопоставление данных максимума набухания смесей, вулканизированных без и с оксидом цинка, показывает, что при практически одинаковом количестве прореагировавшей серы в присутствии оксида цинка достигается значительно больший эффект структурирования. Важно отметить, что с увеличением концентрации ZnO уменьшается реверсия вулканизации, на что особенно отчетливо показывают данные максимума набухания [112].

Активатор серной вулканизации ZnO вводится в резиновые смеси в значительном избытке, и часть его после вулканизации остается в резинах в свободном виде [113]. Согласно [114], для взаимодействия со стеариновой кислотой и ускорителями количество ZnO при стехиометрическом соотношении не превышает 1,2 мас. ч., а при двухкратном избытке по отношению к стехиометрии дозировка ZnO

составляет 2,4 мас. ч. Данные работы [115] свидетельствуют о том, что при взаимодействии в смеси с меркаптобензотриазолом и стеариновой кислотой степень превращения ZnO достигает 0,75 от стехиометрического соотношения. В то же время дозировка ZnO в рецептах шинных смесей изменяется от 3,0 до 5,0 мас. ч., следовательно, в шинных резинах 0,6–2,5 мас. ч. ZnO остается в свободном виде и сохраняется в них до конца службы шин. В этой связи рекуперация дефицитного ZnO из изношенных шин и повторное его использование в рецептах шинных резиновых смесей представляет важное значение.

На ОАО «Нижнекамскшина» разработан [116] способ получения композиционного активатора, содержащего ZnO, рекуперированного сжиганием изношенных шин и отходов шинного производства в печи при 1300 °С. Резиновые смеси, содержащие новый активатор, отличаются от контрольных большей стойкостью к реверсии вулканизации. Время, за которое максимальный крутящий момент снижается на 10%, у резиновых смесей с образцами нового активатора в 1,5–1,7 раза больше, чем у контрольной смеси. По стойкости к ползучести резины с новым активатором превосходят контрольную резину в два раза. Кроме того, стоимость резин с новым активатором на 10% ниже стоимости резины с оксидом цинка.

Создание активирующих комплексов путем модификации цинковых белил, в том числе с пониженным содержанием ZnO, может обеспечить новые свойства композициям на их основе. Поскольку ZnO в процессе приготовления резиновой смеси взаимодействует, прежде всего, с жирными кислотами, то в работе [117] изучен характер изменения механизма формирования структуры пространственной сетки резин при модификации ZnO путем его сплавления со стеариновой кислотой при 70–100 °С в течение различного времени. Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что использование заранее приготовленных сплавов, ускоряющих процесс образования предшественников сшивания каучука улучшает вулканизационные свойства и уменьшает продолжительность вулканизации. Отмечено также повышение вулканизационной активности цинковых белил с пониженным содержанием основного вещества при использовании последних в составе сплавов и улучшения качества вулканизатов.

В современной технологии эластомеров традиционные активаторы вулканизации все больше заменяются композиционными, которые проявляют полифункциональное действие, улучшая не только вулканизационные характеристики композиций и упруго-прочностные свойства вулканизатов, но и облегчая обработку резиновых смесей на технологическом оборудовании. Также положительным эффектом следует считать снижение содержания экологически опасного ZnO в рецептурах за счет замены традиционно используемых цинковых белил на опытные продукты и улучшение технологии изготовления резиновых смесей благодаря использова-

нию непылящих форм ингредиентов. Использование композиционных активаторов вулканизации обеспечивает требуемую скорость вулканизации и улучшает упруго-прочностные свойства резин. Применение данного вида компонентов позволяет уменьшить дозировки активаторов вулканизации при сохранении требуемого уровня вулканизационных и физико-механических показателей формовых резин. Снижение содержания ZnO в рецептурах приводит к улучшению технологии изготовления резиновых смесей благодаря использованию непылящих форм ингредиентов [118, 119].

Использование композиционных активаторов в рецептах резиновых смесей позволяет в 4–5 раз снизить содержание ZnO в резине. Данные разработки особенно актуальны на фоне реализуемого странами ЕС проекта «Сокращение использования цинка в каучуковых изделиях для улучшения окружающей среды» [113].

Снижение количества ZnO, необходимого для активации процесса вулканизации, можно достичь и при использовании его смеси с SiO₂, обработанным активирующими компонентами – растворами полимерных ПАВ. Используют и «кernовый» ZnO, т. е. минеральные наполнители с оболочкой из ZnO [120].

В некоторых случаях заменяют ZnO полифункциональными добавками комплексных соединений аминов и жирных кислот [121]. Снизить уровень ZnO в резиновых смесях можно с помощью межфазного переходного катализатора 18-краун-6-эфира [122].

Одним из путей повышения эффективности серной вулканизации является применение цинко-содержащих активаторов вулканизации с сильно развитой поверхностью или способных к равномерному распределению в среде каучука [87]. Установлено, что применение наноксида цинка, синтезированного гомогенным осаждением и прокаливанием ZnO, свободного от примесей и имеющего средний размер частиц 50 нм, позволяет повысить степень сшивания, динамический модуль и прочность резин на основе натурального и нитрильного каучуков при дозировке, равной дозировке традиционного ZnO [123]. Наноксид цинка на минеральном носителе является перспективным активатором серной вулканизации [124].

Изготовление маточных смесей с более низким содержанием цинка может осуществляться и при использовании композиции с гидроксидом цинка, или его комбинации с основным карбонатом цинка или фосфатом цинка, которая содержит по меньшей мере один диеновый каучук или его сополимер [125].

Ацетилацетонат цинка и комплексы цинка с 1,3-дикетонами используются в качестве активаторов вулканизации. Вулканизаты получают со свойствами аналогичными вулканизатам с оксидом цинка с такой же удельной поверхностью. Этот способ позволяет уменьшить количество ионов ZnO в

резине на 40%, что является важным с экологической точки зрения [126].

Фирмой «Континенталь» (Continental AG) разработано несколько рецептур протекторных резиновых смесей [127–130], содержащих ZnO с различной площадью поверхности по методу БЭТ в комбинации с диалкилдитиофосфатом цинка или в комбинации диалкилдитиофосфата цинка с 2-этилгексаноатом цинка. Такое сочетание компонентов позволяет получать резиновые смеси с лучшей стойкостью к подвулканизации, а также протекторные резины, характеризующиеся улучшенными эксплуатационными свойствами: уменьшается сопротивление качению, улучшается управляемость, улучшается сцепление с мокрой дорогой.

Улучшение экологической ситуации может достигаться за счет применения и переработки отходов нефтехимической и масложировой промышленности. Цинковые белила могут использоваться вместе с продуктом неполного гидролиза отходов масложирового производства. Их совместное использование позволяет улучшить технологические свойства резиновой смеси, исключить или снизить долю в составе смеси дефицитного сырья, что приводит к удешевлению резиновой смеси, улучшить экологию окружающей среды за счет переработки отходов пищевых производств, а также рационально использовать крупнотоннажные углеродно-минеральные отходы масложирового производства [131].

ZnO в присутствии триэаноламина и ионола, стеарата цинка и ТУ или кремнекислотного наполнителя используется совместно с продуктами реакции отходов производства растительных масел [132]. Данная добавка имеет консистенцию непылящего, несслеживающегося при хранении порошка, легко дозируется при развеске в производстве и имеет низкую себестоимость. Ее введение в резиновые смеси способствует улучшению их реологических и технологических свойств, что дает возможность переработки их методом литья под давлением [132].

Повышение требований экологической безопасности резинотехнических изделий как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации привело к широкому использованию в рецептуре резин ингредиентов на основе природного сырья. Показана [133, 134] возможность создания активатора-диспергатора резиновых композиций на основе сопутствующего продукта производства хлопкового масла. В качестве альтернативы техническому стеарину получены смеси высших жирных кислот из различного растительного сырья (рапсового, хлопкового и подсолнечного масел, а также побочных продуктов масложировых производств) [135].

Известен способ получения [136] смеси высших жирных кислот в процессе щелочной рафинации растительных масел с выделением маслосодержащего осадка (соапстока), доомылением последнего, обработкой минеральной кислотой (как правило серной) с целью выделения свободных жирных ки-

слот, промывкой полученных кислот, сушкой и последующей дистилляцией. Из соапстока возможно также получение цинковых солей жирных кислот. Процесс получения данных солей является двухстадийным. На первой стадии проводится щелочной гидролиз жировых компонентов раствором гидроксида натрия, на второй – процесс обменного разложения натриевых солей хлоридом цинка [137, 138].

С целью расширения ассортимента составов солей металлов жирных кислот используется жировая часть соапстока, полученная в результате комплексного действия на отход электролита и деэмульгатора. Данный продукт испытан в рецептурах резиновых смесей на основе комбинации изопреновых каучуков в качестве активирующей диспергирующей технологической добавки в количестве 1–15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Резиновые смеси и их вулканизаты, содержащие цинковую соль жирных кислот как технический продукт, характеризуются вязкостью, вулканизационными характеристиками и физико-механическими показателями на уровне серийных смесей. Результатом проведенных исследований является расширение сырьевой базы при использовании жировой части соапстока, а также получение технологической добавки, проявляющей активирующие и диспергирующие свойства [139, 140].

Разработана технология [134] получения высших жирных кислот технического назначения из растительного сырья при более низкой температуре и атмосферном давлении, не предусматривающая стадию дистилляции выделенных кислот. Такая технология является менее энергоемкой, что позволяет значительно снизить себестоимость указанных продуктов. Кислоты растительного происхождения являются смесью, в основном ненасыщенных жирных кислот (НЖК). Высокая ненасыщенность этих продуктов может ограничить их применение в резиновых смесях. В связи с этим, были проведены исследования влияния данных кислот на комплекс свойств резин для протектора легковых радиальных шин на основе СКМС-30 АРКМ-15 в сравнении со стеариновой кислотой (стеарин технический). Проведенные испытания смеси жирных кислот в качестве активаторов вулканизации резин на ОАО «Волтайр» и ОАО «Нижекамскшина» дали положительный результат.

При рафинации подсолнечного масла актуальной является проблема создания промышленных технологий переработки отходов основных стадий производства. Их отсутствие приводит к накоплению отходов на промплощадках, затем на полигонах, и как следствие, ведет к увеличению экологических рисков. Анализ литературных данных о химическом составе таких отходов показал, что они являются доступными в больших количествах, экологически чистыми сырьевыми ресурсами для других отраслей промышленности [135].

При создании ТАД для резиновых смесей ис-

пользуется отход стадии вымораживания производства рафинированного подсолнечного масла – отработанный диатомитовый фильтровальный порошок. Это позволит уменьшить нагрузку на окружающую природную среду за счет использования в технологическом цикле продуктов, полученных при переработке отходов, получать экологически безопасные ТАД, замещающие аналогичные на основе нефтехимического сырья, а также улучшить технологические свойства резиновых смесей при сохранении и/или повышении необходимого уровня физико-механических показателей [137].

Таким образом, разработка и применение технологических добавок с использованием вторичного сырья позволяет не только снизить себестоимость продукции, улучшить экологическую безопасность производства, но и оказывать влияние на регулирование технологических и технических свойств эластомерных композиций с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

5. Особенности применения цинкосодержащих технологических добавок в составе эластомерных композиций

Разработка и использование новых компонентов для резиновых смесей открывает возможности совершенствования рецептуры эластомерных композиций и оптимизации технологических параметров изготовления изделий на их основе. В связи с этим возрастает интерес к модификации свойств полимерных материалов за счет применения ингредиентов полифункционального действия, оказывающих влияние на комплекс технологических и эксплуатационных показателей эластомерных композиций. Анализ литературных данных показал, что создание рецептур резиновых смесей с технологическими цинкосодержащими добавками позволяет в некоторой степени решать не только производственные проблемы, но и улучшать экологическую безопасность в процессе переработки и изготовления резинотехнических изделий.

Проведенные нами исследования [141–142] свойств резиновых смесей с композиционным активатором вулканизации марки «Вулкатив» (производства ООО «Совтех» г. Воронеж, РФ) показали, что при введении ZnO с данным компонентом в определенном соотношении наблюдается снижение вязкости по Муни резиновых смесей, кинетические параметры вулканизации аналогичны параметрам при использовании ZnO в индивидуальном виде. Активатор «Вулкатив» изготавливается на основе сопутствующих продуктов производства растительных масел и представляет собой органоминеральную композицию, содержащую ZnO, соли жирных кислот растительного происхождения и целевые добавки. Особенностью «Вулкатива» является пониженное содержание ZnO, наличие в составе насыщенных жирных кислот, усиливающих активирующее и диспергирующее влияние. На основании полученных нами данных было установлено, что вве-

дение композиционного активатора вулканизации «Вулкатив» в шинные резиновые смеси, оказывает влияние на изменение упруго-прочностных показателей резин в процессе теплового старения, что, вероятно, обусловлено влиянием на плотность и природу поперечных связей, образующихся в процессе вулканизации при взаимодействии ДАВ с макромолекулами каучука. Выявлено, что при введении комбинаций активаторов плотность поперечной сшивки вулканизата незначительно меньше, чем для резин с оксидом цинка. В тоже время, характер изменения параметров вулканизационной структуры при воздействии повышенной температуры имеет аналогичную зависимость, как и для резины, содержащей традиционные активаторы [143–146].

С целью расширения ассортимента отечественных компонентов для резиновых смесей на оборудовании ИООО «ДВЧ-Менеджмент» (г. Минск, РБ) был получен цинкосодержащий компонент на основе вторичного сырья, который представлял собой смесевую композицию из цинковых солей (ЦС) предельных и непредельных жирных кислот (массовая доля цинка не менее 8 %). Нами проводились исследования полученных добавок. В качестве эластомерной матрицы использовалась наполненная резиновая смесь на основе каучука общего назначения СКИ-3. В исследуемые смеси вводились комбинации ZnO и цинковая соль в различных соотношениях (4:1, 3:1, 2:1, 1:1), общее содержание активаторов составляло 4,0 мас. ч. В табл. 2 представлены результаты исследования вязкости по Муни и показатели релаксации напряжений резиновых смесей с различными комбинациями активаторов, испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10722–84.

Таблица 2 – Вязкость по Муни и показатели релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей

Компоненты резиновой смеси	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Тангенс угла к касательной, $\text{tg}\alpha'$	Коэффициент релаксации K_p , %
ZnO	30,0	-0,925	69,7
ZnO: смесь ЦС (4:1)	27,3	-0,957	70,3
ZnO: смесь ЦС (3:1)	28,9	-0,965	70,6
ZnO: смесь ЦС (2:1)	26,6	-0,922	71,8
ZnO: смесь ЦС (1:1)	26,3	-0,949	72,6

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания в составе эластомерной матрицы смеси цинковых солей происходит уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей. Так, для смеси с оксидом цинка вязкость по Муни составляет 30,0 усл.ед., а для смеси, содержащей комбинацию ZnO и цинковые соли в соотношении 1:1, этот показатель равен 26,3 усл.ед. Снижение вязкости резиновых смесей, вероятно обусловлено дополнительным пластифицирующим действием солей жирных кислот, входящих в состав исследуемого компонента.

Установление зависимостей изменения релаксации напряжений исследуемых эластомерных ком-

позиций позволяет определить вязкоупругие свойства резиновых смесей, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений. На основании полученных данных на вискозиметре Муни MV 2000 в течение минуты после остановки ротора был рассчитан коэффициент релаксации (K_p) (табл. 2), являющийся критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей. 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 содержание наполнителей, размер их частиц, содержание добавок, метод смешения и др.

Из табл. 2 следует, что резиновые смеси, содержащие исследуемую добавку, характеризуются большей скоростью релаксации напряжений. Так, наибольшему наклону релаксационной кривой соответствует значение $tg\alpha'$ равное $-0,965$, которое наблюдается при соотношении ZnO: смесь цинковых солей в соотношении 3:1 (для образца с оксидом цинка $tg\alpha' = -0,925$). Цинковые соли жирных кислот, проявляя поверхностно-активные свойства, возможно, снижают поверхностное натяжение твердых частиц порошкообразных ингредиентов, тем самым улучшают их диспергирование, препятствуют агломерации частиц и способствуют протеканию релаксационных процессов в эластомерной матрице.

Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата. В табл. 3 приведены результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей, проведенных в соответствии ГОСТ 12535–84 при различных температурах.

Из табл. 3 видно, что частичная замена ZnO на смесевую композицию цинковых солей практически не оказывает влияния на кинетические параметры

вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 при температуре 143 °С. Оптимальное время вулканизации смесей с исследуемым компонентом находится в пределах 20,90–21,13 мин (для резиновой смеси с оксидом цинка – 21,23 мин. Анализ кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей при температуре 153 °С показал, что оптимальное время вулканизации всех смесей практически не изменяется в случае частичной замены ZnO на смесевую композицию ЦС. Так, для смесей с исследуемым компонентом этот параметр находится в пределах 10,75–11,57 мин, а для смеси с оксидом цинка – 11,27 мин. Следует отметить, что при более высокой температуре вулканизации выявлено некоторое уменьшение стойкости к реверсии вулканизатов с цинковыми солями. При введении комбинаций ZnO и ЦС в соотношении 2:1 и 1:1 время начала реверсии составляет 27,01 и 23,94 мин соответственно. В тоже время для смесей с оксидом цинка и комбинаций ZnO с исследуемым компонентом в соотношении 4:1 и 3:1 время начала реверсии находится в интервале 28,20 и 28,60 мин. Такой характер изменения свойств, вероятно, обусловлен влиянием ЦС на природу формируемых поперечных связей в процессе вулканизации. Известно [147], что ZnO в процессе вулканизации взаимодействует с серой полисульфидных связей вулканизатов с образованием поперечных связей меньшей степени сульфидности, что и обеспечивает более высокую стойкость резин к перевулканизации. В данном случае, ввиду уменьшения содержания ZnO в эластомерной композиции, вероятно, образуется большее количество полисульфидных связей, что приводит к сокращению времени начала реверсии.

На прочностные свойства резин значительное влияние оказывают рецептурно-технологические факторы, обусловленные изменением состава резиновых смесей. В табл. 4 представлены физико-механические показатели исследуемых вулканизатов.

Из представленных в табл. 4 данных видно, что

Таблица 3 – Кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей

Компоненты резиновой смеси	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{S2} , мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин	R_v , дН·м/мин	ΔM , дН·м	R_p , мин
Параметры вулканизации: $T_1 = 143$ °С, $\tau_1 = 40$ мин								
ZnO	3,38	32,24	13,05	15,87	21,23	6,41	28,86	–
ZnO: ЦС (4:1)	3,23	32,35	12,38	15,25	20,90	6,06	29,12	–
ZnO: ЦС (3:1)	3,32	32,21	12,16	15,05	20,97	5,97	28,89	–
ZnO: ЦС (2:1)	2,99	31,52	12,30	15,29	21,20	5,34	28,53	–
ZnO: ЦС (1:1)	3,20	31,86	11,81	14,77	21,13	5,38	28,66	–
Параметры вулканизации: $T_2 = 143$ °С, $\tau_2 = 40$ мин								
ZnO	3,08	31,14	6,75	8,43	11,21	10,75	28,06	28,20
ZnO: ЦС (4:1)	3,18	32,54	6,20	7,86	10,75	11,07	29,36	28,41
ZnO: ЦС (3:1)	3,20	31,57	6,25	7,91	11,00	10,20	28,37	28,62
ZnO: ЦС (2:1)	3,11	32,22	6,11	7,87	11,01	9,84	29,11	27,01
ZnO: ЦС (1:1)	2,62	30,88	6,30	8,08	11,57	9,05	28,26	23,94

M_L – минимальный крутящий момент; M_H – максимальный крутящий момент; t_{S2} – время увеличения минимального крутящего момента на 2 ед.; t_{50} – время достижения степени вулканизации, соответствующей 50%; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации; R_v – скорость вулканизации; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящим моментом; R_p – время начала реверсии

частичная замена ZnO на смесевую композицию из цинковых солей предельных и непредельных жирных кислот практически не оказывает влияния на упруго-прочностные свойства резин. Показатели условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве различаются в пределах погрешности допустимых ГОСТ по определению данных показателей. Так, значение условной прочности при растяжении для резины с оксидом цинка равно 19,3 МПа, а для резин с исследуемым компонентом находится в интервале 19,5–19,9 МПа. Некоторые различия свойств резин выявлены по показателю условного напряжения при 300% удлинении. Введение в состав эластомерной композиции цинковых солей жирных кислот приводит к росту данного показателя при всех исследуемых соотношениях.

Таблица 4 – Физико-механические показатели исследуемых резин

Компоненты резиновой смеси	Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ZnO	5,4	19,3	650,0
ZnO: смесь ЦС (4:1)	6,6	19,8	600,0
ZnO: смесь ЦС (3:1)	6,7	19,5	590,0
ZnO: смесь ЦС (2:1)	6,4	19,9	580,0
ZnO: смесь ЦС (1:1)	6,9	19,5	615,0

Выводы и перспективы

Анализ литературных источников показал, что в настоящее время активно ведутся исследования в области получения, изучения свойств и применения технологически активных добавок, способствующих повышению качества перерабатываемых эластомерных материалов. Интерес к данному типу компонентов вызван их полифункциональным воздействием на свойства резиновых смесей и резин. Одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных свойств изделий на основе полимерных материалов является использование цинкосодержащих технологических добавок. Имеющиеся на сегодняшний день данные свидетельствуют о многогранном характере изменения свойств эластомерных композиций при использовании данных добавок, что обуславливается количественным и качественным содержанием цинка в составе технологической добавки. При этом, по мнению авторов работы [36] влияние добавок на комплекс упруго-прочностных показателей композиционного материала связан с механизмом активации процесса вулканизации, при этом важно учитывать не только природу цинкосодержащей технологической добавки, но и в целом систему добавка – вулканизирующая система – свойства.

На основании полученных данных выявлено, что частичная замена ZnO на синтезированный ИООО «ДВЧ-Менеджмент» компонент, представляющий собой смесь цинковых солей, позволяет получать эластомерные композиции с удовлетвори-

тельным комплексом технологических свойств резиновых смесей и упруго-прочностных свойств вулканизатов на их основе.

В настоящий период, актуальной задачей является разработка рецептур эластомерных композиций с применением технологических добавок отечественного производства, поскольку установление зависимостей изменения свойств композиций от природы и дозировки добавок позволит повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Обозначения

ТАД – технологические активные добавки; СЖК – синтетические жирные кислоты; ДАВ – действительный агент вулканизации; ЦС – цинковые соли; НЖК – ненасыщенные жирные кислоты; СКИ – синтетический каучук изопреновый; СКМС – синтетический каучук метилстирольный; СКН – синтетический каучук нитрильный; НК – натуральный каучук; ПАВ – поверхностно активные вещества; ТУ – технический углерод; ZnO – оксид цинка.

Литература

1. Уральский, М.Л. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей / М.Л. Уральский, Р.А. Горелик, А.М. Буканов. – М.: Химия, 1983. – 128 с.
2. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2003. – 871 с.
3. Дорожкин, В.П. Новый мягчитель шинных резиновых смесей / В.П. Дорожкин, Т.Б. Минигалиев, Р.С. Ильясов // Каучук и резина. – 2003. – № 2. – С. 36–40.
4. Карманова, О. В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла / О. В. Карманова // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 18–21.
5. Мохнаткина, Е.Г. Перспективы применения технологических добавок / Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, В.А. Овсиенко // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 40–42.
6. Осошник, И.А. Технология пневматических шин / И.А. Осошник, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2004. – 508 с.
7. Дьяконова, Л.М. Применение технологически активных добавок в эластомерах / Л.М. Дьяконова // Каучук и резина. – 2007. – № 3. – С. 14–17.
8. Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий / И.А. Осошник, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: ВГТА, 2007. – 972 с.
9. Рогатова, Т.В. Влияние технологической добавки Технол на реологические свойства бутадиен-стирольного каучука / Т.В. Рогатова, В.П. Шумский, В.С. Кутяткина, И.П. Гетманчук, М.Н. Терещук // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С. 24–28.
10. Патент 1175941 РФ. Резиновая смесь / А.К. Турсунов, С.В. Колесов, М.И. Абдиллин и [и др.]. МПК С 08 L 9/0, С 08 K 3/36. Оpubл. 30.08.85.
11. Патент 2333921 РФ. Полимерная композиция / И.А. Осошник, О.В. Карманова, Т.В. Тарасевич [и др.]. МПК С 08 L 9/00, С 08 K 13/06, С 08 J 11/18, С 08 J 13/22, С 08 L 9/02, С 08 L 9/06. Оpubл. 20.09.08.
12. Гришин, Б.С. Влияние ПАВ на реологические свойства резиновых смесей на основе СКИ-3 / Б.С. Гришин [и др.] // Каучук и резина. – 1988. – № 9. – С. 17–18.
13. Ушмарин, Н.Ф. Диспактол М полифункциональная технологическая добавка для формованных изделий на основе резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Т.И. Писаренко, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. – 1995. – № 5. – С. 32–36.

14. Ушмарин, Н.Ф. Оксаноли – новые технологические добавки для резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // *Материалы XI Российской научно-практической конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии – 2005»*. – Москва: НИИШП. – 2005. – С. 120–122.
15. Herburn, G. A now aspechto rubber reinforcement / G. Herburn, M.H. Halim // *Kaut. Gummi Kunst.* – 1990. – Vol. 41, No. 9. – P. 43–48.
16. Yong, S.W. Chemical degradation of polyurethane / S.W. Yong // *Rubber World.* – 1990. – No. 5. – P. 27–32.
17. Рогатова, Т.В. Разработка и исследование отечественных технологических добавок / Т.В. Рогатова, В.С. Кутянна, О.А. Куликова [и др.] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2000. – № 1. – С. 216–220.
18. Рогатова, Т.В. Технологические добавки типа Технол для жестких резиновых смесей / Т.В. Рогатова, В.С. Кутянна, А.К. Леванюк [и др.] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2001. – № 3. – С. 74–85.
19. Рахматуллина, А.П. Смеси высших жирных кислот и их цинковые и кальциевые соли в рецептурах полимерных материалов / А.П. Рахматуллина [и др.] // *Труды регионального научно-практ. семинара РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности»*. – Казань: Унипресс, 2002. – С. 84–85.
20. Толстая, С.Н. Применение ПАВ в полимерных материалах / С.Н. Толстая. – М.: Химия, 1976. – 176 с.
21. Вострокнутов, Е. Г. Реологические основы переработки эластомеров / Е.Г. Вострокнутов, Г.В. Виноградов. – М.: Химия, 1989. – 320 с.
22. Траутвейн, Ж.А. Некоторые пути ресурсосбережения при производстве сельскохозяйственных покрышек / Ж.А. Траутвейн, Л.С. Чеботарева, Л.М. Инжинова, [и др.] // *Материалы XIII междунар. научн.-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технологии»*. – М.: НИИШП, 2007. – С. 84–87.
23. Гришин, Б.С. *Материалы резиновой промышленности: монография*. Ч. 1 / Б.С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – 506 с.
24. *Большой справочник резинщика. Каучуки и ингредиенты*. 1 часть / под ред. д-ра техн. наук, проф. С.В. Резниченко, и д-ра техн. наук, проф. Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735 с.
25. Гришин, Б.С. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей / Б.С. Гришин, Е.А. Ельшевская, Т.И. Писаренко. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 56 с.
26. Инсарова, Г.В. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин / Г.В. Инсарова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 49 с.
27. Steger, L. Thermo-plastiks elastomers through polymer-ion-complex formation / L. Steger // *Kaut. Gummi Kunstef.* – 1990. – Vol. 41, No. 3. – P. 197–201.
28. Ehrend, H. Effects of dynamic parameters on the behavior of carbon black in rubber / H. Ehrend // *Kautch and Gummi Kunstef.* – 1989. – Vol. 42, No. 11. – P. 1015–1016.
29. Ehrend, H. Processing aids for tire manufacturing / H. Ehrend, K. Morche // *Kautch. and Gummi Kunstef.* – 1989. – Vol. 42, No. 11. – P. 1021–1035.
30. Edgar, S. Lower. *Oleochemical monographs (41): Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers: Part 2* / S. Lower Edgar // *Pigm. And Resull. Technology.* – 1991. – Vol. 20, Is. 6. – P. 4–8.
31. Ланда, И. А. Производство шин, РТИ и АТИ / И. А. Ланда [и др.] // *Каучук и резина.* – 1975. – № 5. – С. 12–14.
32. Lloyd, D.G. Additives in rubber processing / D.G. Lloyd // *Rubber developments.* – 1990. – Vol. 43, No. 3–4. – P. 26–33.
33. Патент 2054016 РФ Диспергаторы резиновых смесей / Б.С. Гришин, Т.И. Писаренко, Е.А. Ельшевская [и др.]. МПК С 08 К 5/09, С 08 L 9/00. Оpubл. 10.02.96.
34. Ельшевская, Е.А. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия / Е.А. Ельшевская, Т. И. Писаренко [и др.] // *Каучук и резина.* – 1993. – № 5. – С. 48–51.
35. Романова, Т.В. Использование продукта Эластид как эффективной модифицирующей добавки для резин с серными вулканизирующими системами / Т.В. Романова, Н.Ф. Ушмарин, А.Г. Фомин, Р.А. Горелик // *Каучук и резина.* – 1994. – № 5. – С. 18–21.
36. Рахматуллина, А.П. Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой и олеиновой кислот и их смесей / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Ц.Б. Портной, А.Г. Ликумович, Е.Г. Мохнаткина, Р.И. Ильясов // *Каучук и резина.* – 2004. – № 3. – С. 31–35.
37. Гришин, Б.С. Исследование закономерностей диффузии и растворимости твердых низкомолекулярных веществ в полимерах: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.06 / Б.С. Гришин. – Москва, 1973. – 15 с.
38. Гришин, Б.С. Влияние технологических добавок на структуру и свойства резин / Б.С. Гришин [и др.] // *Каучук и резина.* – 1990. – № 12. – С. 6–11.
39. Hensel, M. Zinc-free rubber processing additives for the tire industry / M. Hensel, K.-H. Menting, T. Mergenhausen // *Tire Techn. Int.* – 2002. – No. 3. – P. 144–147.
40. Трихлорэтилфосфат – новый пластификатор резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин [и др.] // *Каучук и резина.* – 1995. – № 5. – С. 32–38.
41. Klingensmith, W.H. The Use of Tallow Fatty Asids in Rubber / W.H. Klingensmith // *Elastomer Plast.* – 1975. – No. 4. – P. 394–413.
42. Соколов, Д.Л. Свойства резин, содержащих продукты переработки таллового масла / Д.Л. Соколов // *Каучук и резина.* – 2002. – № 4. – С. 16–18.
43. Заварзин, А.В. Технологические добавки для шинных резин на основе солей высших карбоновых кислот: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / А.В. Заварзин; Мос. гос. акад. тонкой хим. техн. им. М.В. Ломоносова. – М., 2005. – 16 с.
44. Рогатова, Т.В. Применение технологических добавок Технол ЦМ в качестве активатора вулканизации резиновых смесей / Т.В. Рогатова [и др.] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2002. – № 3. – С.231–234.
45. Rubber compositions with non-petroleum oils: пат. 7211611 США, МПК С 08 К 5/06 (2006.01) / Nike, Inc., Wilson Thomas W. (III). – № 10/733603; заявл. 11.12.03; опубл. 01.05.07 // <http://worldwide.espacenet.com>.
46. Mildenberg, R. Hydrocarbon Resins / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. – Weinheim, 1997. – P. 35–47.
47. Przybyszewska, M. Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrilebutadiene elastomer / M. Przybyszewska, M. Zaborski, B. Jakubowski, J. Zawadiak // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2009. – Vol. 3, No. 4. – P. 256–266.
48. Zaborski M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activityin crosslinking of carboxylated nitrile elastomer / M. Zaborski, M. Przybyszewska // *eXPRESS Polymer Letters.* – Vol. 3, No. 9. – P. 542–552.
49. Сперанская, Л.И. Исследование особенностей структуры растворов смесей полимеров / Л.И. Сперанская // *Материалы XI Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технология»*. – М.: НИИШП, 2005. – С. 47–49.
50. Заварзин, А.В. Эффективность поверхностно-активных веществ на основе солей жирных кислот в резиновых смесях в зависимости от состава сырья / А.В. Заварзин [и др.] // *Материалы XII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технология»*. – М.: НИИШП, 2006. – С. 23–27.
51. Пучков, А.Ф. Возможность создания диспактола I полифункционального действия / А.Ф. Пучков [и др.] // *Материалы XIII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технология»*. – М.: НИИШП, 2007. – С. 12–18.
52. Лебедина, Т.П. Влияние дикарбоновых кислот на структуру и свойства изопреновых каучуков / Т.П. Лебедина [и др.] // *Материалы VIII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технология»*. – М.: НИИШП, 2001. – С. 99–100.
53. Demster, D. «Schill and Seilacher» company / D. Demster // *European Rubber Journal.* – 1996. – Vol. 5. – P. 56–60.
54. White, L. New modifiers for rubbers / L. White // *European Rubber Journal.* – 1995. – Vol. 11. – P. 7–12.

55. Заварзин, А.В. Порядок введения технологической добавки как фактор влияния на свойства резиновой смеси и ее вулканизата / А.В. Заварзин, Г.А. Сальникова, А.М. Буканов // *Материалы Межд. научно-практ. конф. «Рынок шин, РТИ и каучуков: наукоемкие технологии, сбыт» НИИШП*. – М., 2005. – С. 31–38.
56. Заварзин, А.В. Момент введения технологической добавки как фактор влияния на свойства резиновой смеси и ее вулканизата / А.В. Заварзин, Г.А. Сальникова, А.М. Буканов // *Ученые записки МИТХТ*. – 2005. – № 13. – С. 9–16.
57. Рахматуллина, А.П. Ненасыщенные высшие жирные кислоты растительного происхождения и их серосодержащие производные в рецептурах резиновых смесей / А.П. Рахматуллина // *Каучук и резина*. – 2003. – № 1. – С. 30–32.
58. Conant, F.S. Surfactants and their role in the preparation of rubber mixtures / F.S. Conant // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1971. – V.44. – №2. – P.397–439.
59. Инсарова, Г.В. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин / Г.В. Инсарова. – М: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 49 с.
60. Писаренко, Т.И. ПАВ и серная вулканизация полиизопрена / Т.И. Писаренко, Б.С. Гришин // *Каучук и резина*. – 1992. – № 2. – С. 6–11.
61. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справ. / под ред. А.А. Абрамзона. – Л: Химия, 1984. – 391 с.
62. Шпензер, Н.П. Солубилизирующая способность и критическая концентрация мицеллообразования некоторых бинарных смесей поверхностно-активных веществ / Н.П. Шпензер, Л.Д. Антипова, С.Л. Талмуд // *ЖПХ*. – 1980. – Т. 53, № 5. – С. 1043–1047.
63. Tanaka, Y. Creating formulations of rubber compounds with saturated and unsaturated fatty acids / Y Tanaka, C. Kawahara, N. Nishiyama // *Proc. Int. Rubb. Conf. Kobe*. – Japan, 1995. – P. 31–34.
64. Fowkes, F. M. Use of surfactant mixtures as processing aids / F.M. Fowkes // *Rubber Chemistry and Technology* – 1964. – Vol. 43. – P. 99–111.
65. Рахматуллина, А.П. Влияние композиций высших жирных кислот на межфазные характеристики и физико-механические свойства резин / А.П. Рахматуллина [и др.] // *ЖПХ*. – 2003. – Т. 76, № 4. – С. 680–684.
66. Борисов, В.И. Механизм действия Zn-солей жирных кислот при вулканизации каучуков: автореф. дисс. канд. тех. наук: 05.17.06 / В.И. Борисов; МИТХТ им. Ломоносова. – М., 1980. – 16 с.
67. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992. – 280 с.
68. Печковская, К. А. Сажа – как усилитель каучука / К.А. Печковская. – М.: Химия, 1969. – 213 с.
69. Абрамзон, А.А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1984. – 391 с.
70. Шпензер, Н.П. Солубилизирующая способность и критическая концентрация мицеллообразования некоторых бинарных смесей поверхностно-активных веществ / Н.П. Шпензер [и др.] // *ЖПХ*. – 1980. – Т. 53. – № 5. – С. 1043–1047.
71. Рахматуллина, А.П. О влиянии степени ненасыщенности жирных кислот на свойства резин / А.П. Рахматуллина [и др.] // *Каучук и резина*. – 2001. – № 6. – С. 44–45.
72. Волков, М.Н. Влияние технологических добавок на структуру и свойства резин / М.Н. Волков. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2003. – 167 с.
73. Шутинин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров: монография / Ю.Ф. Шутинин. – Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2012. – 838 с.
74. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров. 2-ое изд. перераб. и доп. / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнев. – М.: Химия, 1981. – 367 с.
75. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
76. Аллигера, Г. Вулканизация эластомеров / Г. Аллигера, И. Съетуна. – М.: Химия, 1967. – 428 с.
77. Рейхсфельд, В.О. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / В.О. Рейхсфельд. – Л.: Химия, 1973. – 176 с.
78. Colvin, H. Sulfur/olefin copolymers as vulcanizing agents for rubber / H. Colvin, Ch.Ya. Bull // *Rubb. Chem. Technol.* – 1995. – Vol. 68, No. 5. – P. 746–753.
79. Шершнев, В.А. Новое в рецептуростроении / В.А. Шершнев // *Каучук и резина*. – 1995. – № 1. – С. 24–26.
80. Охотина, Н.А. Сополимеры газовой серы с дициклопентадиеном – вулканизирующие агенты для ненасыщенных каучуков / Н.А. Охотина, А.Г. Ликумович, Я.Д. Самуилов [и др.] // *Каучук и резина*. – 1997. – № 3. – С. 33–35.
81. Гонюх, А. В. Синтез и практическое использование серосодержащими олигомерами стирола : автореферат дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Казан. хим.-технол. ин-т. – Казань, 1992. – 14 с.
82. Главков, С.С. Вулканизация резиновых композиций серосодержащими олигомерами / С. Главков, А. М. Дмитренко, С. С. Никулин. // *Всес. науч.-техн. конф. "Качество и ресурсосберег. технол. в резин. промышленности"* / Ярослав. политехн. ин-т. – Ярославль, 1991. – С. 183.
83. Патент 2368628 РФ. Технологическая добавка для резиновых смесей на основе карбоцепных каучуков / В.К. Битюков, С. Г. Тихомиров, Т. В. Тарасевич [и др.]. МКИ С 08 К 13/06. – № 2008107213/04. Опубл. 27.09.2009.
84. Федюкин, Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
85. Юловская, В.Д. Реокинетические закономерности формирования полимерных сеток в эластомерных композициях / В.Д. Юловская // *Высокомолек. соед. Сер.А*. – 1977. – Т. 19, № 8. – С. 1975–1978.
86. Shershnev, V.A. Vulkanization of polybutadiene and other hydrocarbon elastomers / V.A. Shershnev // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1982. – No. 3. – P. 537–541.
87. Шершнев, В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В.А. Шершнев // *Каучук и резина*. – 2012. – № 1. – С. 31–42.
88. Зуев, Ю.С. Вулканизирующие системы / Ю.С. Зуев. – М.: ОАО НИИЭМИ, 2003. – С. 32–34.
89. Роджерс, Б. Каучук и резина. Наука и технология / Б. Роджерс [и др.]; под ред. Дж. Марка. – М.: Интеллект, 2011. – 442 с.
90. Рахматуллина, А.П. О влиянии степени ненасыщенности жирных кислот на свойства резин / А.П. Рахматуллина [и др.] // *Каучук и резина* – 2001. – № 6. – С. 44–49.
91. Рахматуллина, А.П. Влияние ненасыщенности высших жирных кислот на плотность цепей сетки резин / А.П. Рахматуллина, Л.А. Заварихина, О.Г. Мохнаткина // *Вопросы химической технологии*. – 2002. – № 3. – С. 124–130.
92. Рахматуллина, А.П. Влияние стеариновой и олеиновой кислот на молекулярно-топологическое строение резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука / А.П. Рахматуллина [и др.] // *Каучук и резина*. – 2005. – № 3. – С. 8–22.
93. Карманова, О.В. Получение новых технологических добавок для резиновых смесей путем ферментативного гидролиза отходов масложировой промышленности / О.В. Карманова [и др.] // *Каучук и резина*. – 2011. – № 1. – С. 12–15.
94. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства / Т.В. Литвинова – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1981. – 89 с.
95. О'Брайен, Р. Жиры и масла. Производство, состав, свойства, применение / Р. О'Брайен. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 752 с.
96. Репин, П.С. Разработка биотехнологии утилизации отхода гидрирования растительных масел для получения технологических добавок к резинотехническим изделиям: автореф. дис. ... канд. техн. наук / П.С. Репин; ГОУВПО «Воронежская государственная технологическая академия». – Воронеж, 2011. – 13 с.
97. Марк, Дж. Наука и технология: монография / Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич; пер. с англ.: научное издание. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
98. Донцов, А.А. Коллоидно-химические особенности вулканизации эластомеров / А.А. Донцов, В.А. Шершнев // *Журнал ВХО им. Менделеева*. – 1986. – № 1. – С. 80–86.
99. Kliggensmis, B. The use of tallon fatty acids in rubber / В. Klig-

- gensmis // *J. Elast. and Plast.* – 1975. – No. 4. – P. 394–413.
100. Понамарев, И.А. Влияние ПАВ на процесс вулканизации и свойства резин на основе СКД / И.А. Понамарев, Г.А. Хлебков // *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров.* – 1979. – № 4. – С. 51–54.
 101. Ушаков, Б.Н. Методы экспериментальной механики при анализе деформаций и напряжений в шинах / Б.Н. Ушаков, Е.И. Тартаковер // *Материалы Межд. конф. по каучуку и резине «Rubber-94».* – М.: НИИШП, 1994. – С. 27–29.
 102. Пучков, А.Ф. Об изменении кристаллической структуры оксида цинка в бинарном расплаве ϵ -капролактама–стеариновой кислоты / А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов // *Каучук и резины.* – 2009. – №1. – С. 8–11.
 103. Талби, Е.В. Активатор на основе комплексного соединения цинка для сокращения времени вулканизации шин / Е.В. Талби [и др.] // *Материалы XII Междунар. научно-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2006»* Москва, 2006. – С. 96.
 104. Талби, Е.В. Получение цинкосоdержащих композиций в расплаве ϵ -капролактама – стеариновой кислоты и исследование их влияния на свойства резин: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Талби; ООО «Научно-технический центр «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – Волгоград, 2009. – 22 с.
 105. Пучков, А.Ф. Получение цинкосоdержащих композиций в расплаве ϵ -капролактама – стеариновой кислоты и исследование их влияния на свойства резин / А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, Е.В. Талби // *Тез. докл. XVII симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов».* – Москва, 2009. – С. 138–143.
 106. Пучков, А.Ф. Производственный опыт использования Диспрактола I – диспергатора и активатора на основе комплексного соединения цинка / А.Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, Е.В. Талби, С.В. Туренко // *Каучук и резина.* – 2007. – № 1. – С. 25–28.
 107. Пучков, А.Ф. Идентификация продуктов реакции оксида цинка с ϵ -капролактамом и стеариновой кислотой, находящимися в эвтектическом расплаве / А.Ф. Пучков, Е.В. Талби, С. В. Туренко // *Каучук и резина.* – 2008. – № 2. – С. 21–26.
 108. Костюковский, Я.Л. Канцерогенные N–нитрозамины. Образование, свойства, анализ / Я.Л. Костюковский, Д. Б. Меламед // *Успехи химии.* – 1988. – № 4. – С. 625–655.
 109. Фроликoва, В.Г. Источники канцерогенных и токсичных веществ при производстве и эксплуатации шин / В.Г. Фроликoва [и др.] // *Мир шин.* – 2008. – № 9. – С. 40–49.
 110. Chapman, A. The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers / A. Chapman, T. Jonson // *Kauts. Gummi Kunst.* – 2005. – Vol. 56, No. 5 – P. 358–361.
 111. Астахова, Е.А. Новые вулканизирующие системы для композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Е.А. Астахова. – Москва, 2013. – 24 с.
 112. Фельдштейн, М.С. Действие окиси цинка как активатора вулканизации / М.С. Фельдштейн, М.З. Рахман // *Каучук и резина.* – 1968. – № 2. – С. 15–19.
 113. Мухутдинов, А.А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин / А.А. Мухутдинов [и др.]. – Казань: Фэн, 1999. – 400 с.
 114. Мухутдинов, А.А. О возможности снижения дозировки оксида цинка в резиновых смесях / А.А. Мухутдинов, В.Д. Юловская, В.А. Шершнеv // *Каучук и резина.* – 1994. – № 1. – С. 19–23.
 115. Coran, A.Y. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur MBT – zinc ion. / A.Y. Coran // *Rubber Chemistry and Technology.* – 1968. – No. 3. – P. 679–688.
 116. Патент 2024559 РФ. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков / Г.Я. Власов, Г.М. Ищенко, В.М. Зеленова [и др.]. МПК C08L9, C08K3/22, C08K3/06, C08K3/04. Оpubл. 15.12.1994 г.
 117. Карманова, О.В. Особенности сшивания каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации / О.В. Карманова // *Материалы III-ей всероссийской конференции «Каучук и Резина – 2013: традиции и новации».* – Москва, 2013. – С. 79.
 118. Шершнеv, В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров: в 2 ч. / В.А. Шершнеv // *Каучук и резина.* – 2012. – № 1. – С. 31–36.
 119. Карманова, О.В. Создание активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров / О.В. Карманова, Л.В. Попова, О.В. Пойменова // *Вестник ВГУИТ.* – 2014. – № 3. – С. 126–129.
 120. Применение осажденного диоксида кремния, содержащего алюминий, и 3-акрилоксипропилтриэтоксисилана в композиции одного или нескольких изопрееновых эластомеров: пат. 2541066 Россия, МПК C08L9/00, C08K9/06, C08K5/54, C08K43/36 / Ги Лоран, Перен Эрик, Дюпюи Доминик; заявитель Родиа Операсьон, Дау Корнинг Корпорейшен. – заявл. 01.04.2011.; опубл. 10.02.2015.
 121. Heiseman, Geert. Multifunctional additives as zinc-free curatives for sulfur vulcanization / Heiseman Geert [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology.* – 2006. – Vol. 79, No. 4. – P. 561–88.
 122. Pysklo, L. Study on reduction of zink oxide level in rubber compounds / L. Pysklo [et al.] // *Kaut. Gummi. Kunst.* – 2008. – Vol. 59, No. 9. – P. 442–446.
 123. Suchismita, S. Effect of zinc oxide particles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber / Sahoo Suchismita [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 105, No. 4. – P. 2407–2415.
 124. Stechman, M. Способ получения цинкового активатора серной вулканизации. *Ortzymywanie cynkowego aktywatora wulkanizacji siarkowej* / M. Stechman // *Chemik.* – 2007. – № 10. – С. 475–478.
 125. R. Nikolaus, J. Burkhardt, H. Sven / Состав с гидроксидом цинка, резиновая смесь и изделие. *Zusammensetzung mit Zinkhydroxid, Mischung enthaltend die Zusammensetzung und Artikel daraus:* заявка 1837366 ЕПВ, МПКС 08 К 3/22 (2006.01); Meyers, Hans-Wilhelm Patentanwälte von Kreisler-Selting-Werner. – № 06111635.6; заявл. 23.03.2006; опубл. 26.09.2007 // <http://ru.espacenet.com>
 126. Hernandez, L.G. Effects of the structure and crosslink distribution on the physical properties of a natural rubber network: Comparison of sulfur, peroxide and benzene-1,3-disulfonylazide crosslinking systems / L.G. Hernandez [et. al.] // *Kaut. Gummi Kunst.* – 1992. – Vol. 42, No. 10. – P. 1033–1037.
 127. Offenlegungsschrift: DE 10 2005 044 996 A1 / M. Boris, R. Carla; Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover, DE. – Anmeldetag: 21.09.2005, Offenlegungstag: 22.03.2007.
 128. Offenlegungsschrift: DE 10 2005 044 997 A1 / M. Boris, R. Carla; Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover, DE. – Anmeldetag: : 21.09.2005 Offenlegungstag: 22.03.2007.
 129. Offenlegungsschrift: DE 10 2005 044 998 A1 / M. Boris, R. Carla; Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover, DE. – Anmeldetag: : 21.09.2005 Offenlegungstag: 22.03.2007.
 130. Патент 2315067 РФ. Вулканизуемая резиновая смесь / С.С. Никулин, Н.А. Михалва, Н.С. Никулина, И.И. Кисляк, В.А. Седых. МПК С 08 L 21/00. Оpubл. 20.01.08.
 131. Патент 2390533 РФ. Технологическая добавка для резиновых смесей на основе карбоцепных каучуков / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, Т.В. Терасевич [и др.]. МПК C08L9, 08K13/06. Оpubл. 27.05.2010.
 132. Патент 2396293 РФ. Технологическая добавка для резиновых смесей / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, И.А. Осошник [и др.]. МПК С 08 R 13/06, С 08 L 9/00. Оpubл. 27.03.2010.
 133. Патент 2037503 РФ. Активатор-диспергатор резиновых композиций / Л. А. Огневский [и др.]. МПК C08L9, C08K5/17, C08K5/09. Оpubл. 19.06.95.
 134. Рахматулина, А.П. Жирные кислоты на основе растительного сырья. Синтез и применение в резинах / А.П. Рахматулина [и др.] // *Вторая всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ».* – Казань, 2002. – С. 182–183.
 135. Карманова, О.В. Влияние типа минерального носителя в составе композиционного активатора вулканизации на свойства формовых резин / О.В. Карманова [и др.] // *Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в, материалов и изделий.* – 2014. – Вып. XXII. – С. 91–95.
 136. Патент 2324727 РФ. Способ получения смеси высших жирных кислот / С. А. Губанов, А. В. Губанов, Н.П. Климова,

- Ю.М. Постолов, А.Н. Лисицын. МПК C11C1/10, C11C1/04, C07C57/12. Оpubл. 07.12.2004.
137. Кудрина, Г.В. Получение цинковых солей жирных кислот из побочного продукта производства растительных масел / Г.В. Кудрина, М.В. Енютина, Ю.С. Филатова // Фундаментальные исследования. – 2008. – №5. – С. 104.
138. Патент 2415886 РФ. Соли металлов жирных кислот и способ их получения / О.В.Карманова, Г.В. Кудрина, Н.А. Осошник, М.В. Енютина, С.Г. Тихомиров, С.И. Корыстин. МПК C 08 K 5/09, C 08 L 21/00, C 07 C 51/41. Оpubл. 10.04.2011.
139. Кудрина Г.В. Применение модифицированного отхода рафинации растительного масла в резинах / Г.В. Кудрина, М.В. Енютина, О.В. Карманова // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 3. – С. 65–66.
140. Енютин, М.В. Выделение масложировых компонентов из отхода производства растительных масел / М.В. Енютин [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 12. – С. 40–41.
141. Каюшников, С.Н. Технологические свойства шинных резиновых смесей с композиционным активатором / С.Н. Каюшников, Н.Р. Прокопчук / *Материалы, технологии и инструменты*. – 2014. – № 3. – С. 66–70.
142. Каюшников, С.Н. Свойства модельных резиновых смесей с различными активаторами вулканизации / С.Н. Каюшников, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишнеvский // *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. – 2014. – № 4 (168). – С. 35–39.
143. Прокопчук, Н.Р. Свойства эластомерных композиций с композиционным активатором вулканизации / Н.Р. Прокопчук, С.Н. Каюшников, К.В. Вишнеvский / *Материалы XIX международного науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии»*. – М.: НИИШП, 2014. – С. 186–187.
144. Kayushnikov, S.N. Properties of elastomeric compositions, containing composite vulcanization activator / S.N. Kayushnikov, N.R. Prokopchuk, Zh.S. Shashok, K.V. Vishnevskij // *Abstracts of XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering-2014»*. – М.: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT Publisher), 2014. – P. 272
145. Каюшников, С.Н. Особенности свойств шинных резин с композиционным активатором вулканизации / С.Н. Каюшников, Н.Р. Прокопчук, К.В. Вишнеvский // *Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2015»* – Гомель: ИММС НАНБ, 2015. – С. 51.
146. Прокопчук, Н.Р. Применение композиционного активатора в шинных резинах / Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, К.В. Вишнеvский, С.Н. Каюшников // *Тезисы докладов XX международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии»*. – М.: НИИШП, 2015. – С. 108–109.
147. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.М. Шевердяев. – М.: Химия. 2000. – 288 с.

Prokopchuk N.R., Kajushnikov S.N., Vishnevskij K.V.

Active processing additives as part of elastomer composition (review)

The review deals with various kinds of processing additives. The effect of active technological additives in the processing of elastomeric compositions and products on their basis are reviewed. It is paid attention to the raw materials used in the production process additives of multifunctional action. The ecological aspects of the use of chemicals in the rubber industry is presented. The mechanism of action and especially the use of zinc-containing processing aids in the composition of the elastomeric compositions is described. Determined plasto-elastic, relaxation properties and kinetics of vulcanization of rubber compounds with zinc-containing additives, as well as the physical and mechanical properties of the vulcanizates based on them.

Keywords: active processing additive, dispersant, softener, flow properties, kinetics of vulcanization, vulcanization activator, zinc oxide.

Поступила в редакцию 28.03.2016.

© Н.Р. Прокопчук, С.Н. Каюшников, К.В. Вишнеvский, 2016.