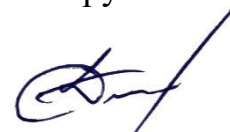


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



ГИМАЛДИНОВ ДАМИР РИЗВАНОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО НЕОДИМОВОГО  
ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА, НАПОЛНЕННОГО  
ВЫСОКОАРОМАТИЧЕСКИМИ НЕКАНЦЕРОГЕННЫМИ МАСЛАМИ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор  
Вольфсон Светослав Исаакович

Казань 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Синтез полибутадиенов на каталитических системах, содержащих редкоземельные металлы.....	12
1.1.1 Классификация лантаноидных катализаторов.....	12
1.1.2 Способы получения полидиенов на лантаноидных катализаторах	14
1.1.3 Влияние различных факторов при проведении синтеза на лантаноидных каталитических системах.....	17
1.2 Химическая модификация неодимовых цис-1,4-полибутадиенов....	24
1.3 Пластификация полимеров, как способ физической (структурной) модификации полимеров.....	27
1.4 Введение в полимер различных масел-пластификаторов.....	30
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1 Характеристика исходных компонентов, применяемых в исследовании.....	40
2.2 Проведение растворной полимеризации бутадиена-1,3 в гексановом растворителе.....	42
2.2.1 Полимеризация на лабораторной установке синтеза полимеров....	42
2.2.2 Полимеризация на опытно-промышленной площадке цеха №1121	47
2.3 Маслонаполнение образцов цис-1,4-полибутадиена.....	49
2.4 Описание методик по изучению структуры и свойств каучука.....	49
2.4.1 Определение микроструктуры образцов бутадиенового каучука методом ИК-спектроскопии.....	49
2.4.2 Определение молекулярно-массового распределения с помощью гель-проникающей хроматографии.....	49
2.4.3 Исследование образцов нефтяных масел Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE) в растворителе $CDCl_3$ по данным $^{13}C$ ЯМР спектроскопии высокого разрешения.....	50

2.4.4	Определение вязкости и релаксации напряжения каучука.....	51
2.4.5	Определение реометрических параметров резиновых смесей, а также физико-механических показателей резин на их основе.....	51
2.5	Определение кинетики набухания каучуков.....	53
2.6	Проведение экстракции масла из каучука.....	53
2.7	Исследование плотности вулканизационной сетки.....	53
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	57
3.1	Проведение синтезов по получению высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена .....	57
3.2	Исследование влияния идентичных дозировок масел нефтяного и растительного происхождения.....	57
3.3	Исследование влияния различных дозировок нефтяных масел MES и TDAE.....	66
3.4	Исследование влияния молекулярных характеристик исходных каучуков и состава нефтяных масел на их сродство, а также на свойства полученных вулканизатов.....	76
3.4.1	Идентификация ИК-спектров нефтяных масел, исходных и маслonaполненных каучуков в сравнении с экстрагированными образцами.....	79
3.4.2	Определение кинетики набухания образцов цис-1,4-полибутадиена с различными молекулярными характеристиками в маслах нефтяного происхождения.....	81
3.4.3	Исследование причин различного сродства образцов нефтяных масел Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE) с каучуком по данным <sup>13</sup> C ЯМР спектроскопии высокого разрешения и хроматографического анализа.....	85
3.4.4	Исследование свойств резиновых смесей, а также вулканизатов, полученных на основе маслonaполненных цис-1,4-полибутадиенов с различной полидисперсностью.....	88

3.4.5 Исследование плотности вулканизационной сетки.....	99
3.5 Расчет ориентировочной стоимости маслонаполненных неодимовых цис-1,4-полибутадиенов.....	100
Заключение по лабораторным испытаниям протекторной резиновой смеси с применением опытных маслонаполненных образцов каучука СКДН производства ПАО «Нижекамскнефтехим».....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	107
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	134

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В нашей стране первыми каучуками, полученными в промышленных условиях, были бутадиеновые, с использованием катализатора на основе натрия. На сегодняшний день для синтеза стереорегулярных полибутадиенов применяются каталитические комплексы на основе переходных металлов и лантаноидов. Наибольшее распространение получил полибутадиен, полученный на «неодимовом» катализаторе, преимуществами которого являются высокое содержание звеньев в положении цис-1,4- (более 97% мас.), отсутствие олигомеров и металлов переменной валентности в составе. Также неодимовый полибутадиен обладает линейной структурой, при этом молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера меняется в диапазоне от 2,4 до 4,0.

Современная промышленность диктует жёсткие требования к шинной продукции по снижению топливных потерь, которые, значительным образом, зависят от числа свободных концов макромолекулярных цепей. Снижение содержания последних в каучуке приводит к улучшению динамических показателей резин на его основе. Таким образом, необходимым условием является повышение молекулярной массы полимера и снижение индекса полидисперсности. Одним из способов достижения этого – синтез полимера с изначально высокой вязкостью по Муни. Вместе с тем подобные каучуки характеризуются повышенным уровнем вязкости резиновой смеси, что создаёт трудности при переработке, а также сопутствующие повышенные энергозатраты в процессе резиносмешения. Методом структурной модификации полимеров, облегчающим их переработку, является пластификация, т. е. введение в полимер различных пластификаторов, улучшающих эластичность и морозостойкость материала.

В настоящее время, для производства современных высокоэффективных шин, перспективным является использование синтетических каучуков, в том числе и «неодимового» полибутадиена с повышенной вязкостью по Муни и пластифицированных экологически безопасными маслами следующих типов:

обработанных ароматических экстрактов (TDAE), изготовленных с использованием метода двойной экстракции; среднего технологического масла (MES), получаемого из экстрагированного или гидрогенизированного сольвата, растительных масел марок Phytonorman 212 и Phytonorman 213. Указанные масла соответствуют требованиям по канцерогенности, содержание в них полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) составляет менее 3% мас.. В виду этого применение данных масел в процессе наполнения каучука, в частности цис-1,4-полибутадиена, заслуживает свое внимание. В качестве обоснования можно отметить тот факт, что в нашей стране данной тематике было уделено мало внимания. На сегодняшний день практически отсутствуют работы, посвященные маслonaполнению неодимового полибутадиена.

Исходя из вышесказанного, очевидно, что тематика исследования является актуальной, а предмет исследования – маслonaполненный неодимовый цис-1,4-полибутадиен – представляет интерес для шинной промышленности. Появляется возможность использовать без изменения аппаратного оформления стадии резиносмещения новые марки стереорегулярного полибутадиена с изначально высокой вязкостью по Муни. Кроме того, определение принципиальных физико-механических и пластоэластических показателей, полученных вулканизатов, в сравнении с промышленно выпускаемым серийным и импортным аналогом позволит сделать выводы о перспективах улучшения качества готовых изделий при использовании данного каучука.

**Степень разработанности темы исследования.** Улучшение технологических свойств цис-1,4-полибутадиена подробно изучено в работе Н.Н. Мотовиловой, Н.В. Голубевой. В частности, проведен обзор мировых патентов по маслonaполнению цис-1,4-полибутадиена, в результате которого отмечены некоторые разногласия относительно природы наиболее подходящего масла, рассмотрено введение масел в раствор полимера и саже-каучуковую смесь. В работе М.М. Агаева, Ю.Г. Кораблева, Л.С. Ясенковой, В.Г. Евстратова изучены свойства маслonaполненных каучуков СКД с различным содержанием масла ПН-6, но имеющих одинаковую вязкость по Муни. В результате резиновые смеси на

основе маслонаполненных цис-1,4-бутадиеновых каучуков имели лучшие пластоэластические свойства в отличие от резиновой смеси с применением серийного каучука СКД, особенно по показателям вальцуемости и эластического восстановления. Вулканизаты маслонаполненных каучуков имели повышенное сопротивление раздиру, низкое теплообразование, а также повышенную эластичность.

Стоит отметить, что в ранее проведенных исследованиях в большинстве случаев было уделено внимание наполнению канцерогенными высокоароматическими маслами, в частности марки ПН-6, которое, не соответствует современным требованиям, касаемых экологических норм.

На основании изложенного, можно сделать вывод о том, что на сегодняшний день проведенные ранее работы утратили свою актуальность. Кроме того, обращает на себя внимание недостаточная полнота ранних исследований, в частности изучено влияние масел лишь на технологические свойства и физико-механические показатели вулканизатов на основе маслонаполненных бутадиеновых каучуков. При этом отсутствуют работы по изучению влияния состава масла и молекулярных характеристик исходного каучука на пластифицирующую способность масла и их сродство.

**Цели и задачи исследования.** Улучшение технологических и упруго-гистерезисных свойств резиновых смесей на основе высокомолекулярного узкодисперсного «неодимового» цис-1,4-полибутадиена путем наполнения высокоароматическими неканцерогенными отечественными маслами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– получение высокомолекулярного узкодисперсного «неодимового» цис-1,4-полибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами отечественного производства;

– определение оптимальных типов и дозировок масел с целью получения маслонаполненного «неодимового» цис-1,4-полибутадиена и вулканизатов на его основе, характеризующихся улучшенными технологическими, физико-механическими и упруго-гистерезисными свойствами;

- исследование совместимости масел с каучуком, в зависимости от молекулярного строения каучука, типа масла и его состава;
- исследование физико-механических показателей полученных резин на основе маслонаполненных «неодимовых» цис-1,4-полибутадиенов в сравнении с ненаполненными отечественными серийными образцами, а также зарубежным аналогом.

**Объектами исследования** являлись цис-1,4-полибутадиены, полученные на основе каталитического комплекса с применением неодаканоата неодима, ДИБАГ, ЭАСХ методом растворной полимеризации в среде гексанового растворителя с различной микроструктурой и молекулярными характеристиками, наполненные высокоароматическими и растительными маслами производства АО «Управляющая компания Биохимического холдинга ОРГХИМ». В качестве нефтяных масел применялись «Norman 346» (TDAE), «Norman 132» (MES), «Norman 239» (NLP), «Norman 583» (TRAЕ). В качестве масел растительного происхождения применялись Phytonorman 212 и Phytonorman 213.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой для синтеза каучука является опыт отечественных и иностранных исследователей в области синтеза высокомолекулярных соединений. В ходе работы использованы современные методы исследования: инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, гель-проникающая хроматография, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия. Применены стандартные методы определения физико-механических свойств, теплообразования, сопротивления раздиру, износостойкости, сцепления на мокрой и заснеженной дороге. Оценка плотности пространственной сетки исследуемых образцов проведена методом равновесного набухания.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены большим числом проводимых экспериментов, их воспроизводимостью и квалифицированным использованием современных физико-химических и физико-механических методов исследования.

**Научная новизна исследования.** Синтезирован каталитический комплекс на основе соединений неодима, отличающийся от промышленного пониженной долей



алюмоорганических соединений в своем составе, что позволило получить линейный высокомолекулярный узкодисперсный неодимовый цис-1,4-полибутадиен (СКДН).

Установлено с использованием методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса, хроматографии и кинетики набухания нефтяных масел MES (mild extract solvate – сольват слабой экстракции) и TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенный дистиллятный ароматический экстракт), что различная совместимость указанных масел с высокомолекулярным «неодимовым» бутадиеновым каучуком зависит не только от общего содержания ароматических углеводородов в них, но и от соотношения ароматических фракций, имеющих различную молекулярную массу и структуру, повышаясь при увеличении доли тяжелых ароматических углеводородов и смол в составе нефтяных масел.

Установлено влияние полидисперсности каучука СКДН на взаимодействие с высокоароматическими маслами MES и TDAE, заключающееся в увеличении дозировки указанных масел при введении в каучук с уменьшением коэффициента полидисперсности, что позволило получить резины с улучшенными физико-механическими и упруго-гистерезисными свойствами.

**Теоретическая и практическая значимость.** Решена комплексная задача по получению линейного высокомолекулярного узкодисперсного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного неканцерогенными маслами, заключающаяся в варьировании мольного соотношения алюмоорганической составляющей к неодиму в процессе синтеза каталитического комплекса.

Разработан процесс получения новой марки высокомолекулярного СКДН с узкой полидисперсностью, наполненного экологическими высокоароматическими маслами отечественного производства. Установлено, что резины на основе синтезированных каучуков имеют улучшенные упруго-гистерезисные свойства в сравнении с ненаполненным маслом серийным СКДН.

В ООО «НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижнекамскшина» проведены испытания маслonaполненных образцов на основе опытного узкодисперсного СКДН III группы в протекторе грузовых шин, по итогам которых получены

положительные результаты. Разработанные образцы рекомендованы к применению в промышленных рецептурах грузовых шин.

Рассчитано, что образец линейного узкодисперсного маслonaполненного цис-1,4-полибутадиена, наполненный маслом TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенный дистиллятный ароматический экстракт) характеризуется меньшей стоимостью (на 21 181,10 руб./т) в сравнении с ненаполненными промышленными СКД.

**Положения, выносимые на защиту:**

– использование в качестве мягчителей различных нефтяных типов отечественных масел, отвечающих современным экологическим требованиям для наполнения неодимового полибутадиена;

– результаты по исследованию совместимости неодимового цис-1,4-полибутадиена с маслами в зависимости от природы масел и молекулярных характеристик исходного каучука, полученные на основе опытов по определению кинетики набухания каучуков в различных маслах, а также проведенных хроматографического,  $^{13}\text{C}$  ЯМР анализов, исследование ИК-спектров.

– результаты физико-механических испытаний вулканизатов на основе цис-1,4-полибутадиенов, наполненных различными маслами в сравнении с серийными образцами, промышленно-выпускаемых бутадиеновых каучуков различной структуры, а также импортным аналогом.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Региональных и Всероссийских научных конференциях: VIII Всероссийская конференция «Каучук и Резина - 2018: традиции и новации» (г. Москва, 2018), XXV Научно-практическая конференция Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии (г. Москва, 2020), V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии». (г. Нижнекамск, 2021), XI Всероссийской конференции «Каучук и Резина - 2023: традиции и новации» (г. Москва, 2023).

**Работа проводилась** в рамках проекта по получению СКДН с улучшенной перерабатываемостью (NKNH-004-NG-2022) в Научно-технологическом центре

ПАО «Нижнекамскнефтехим» и на кафедре ХТПЭ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

**Публикации.** Материалы диссертационной работы изложены в 9 научных публикациях, в том числе 4 статьи, из них 3, входящие в перечень ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 5 тезисах докладов Региональных и Всероссийских конференций.

**Соответствие паспорту специальности.** Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно по пп. 1, 2, 5 направления исследований.

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы по синтезу полимеров, маслonaполнению полученных каучуков, исследованию их физико-механических свойств, в обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и оформлении публикаций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (176 наименований). Материалы диссертации изложены на 137 страницах машинописного текста, включают 36 рисунков, 24 таблицы и 1 приложение.

*Автор выражает глубокую признательность к.х.н. Фазиловой Д.Р. за неоценимую помощь и рекомендации в постановке экспериментов и обсуждении результатов, начальнику лаборатории Борисенко В.Н. за проведение физико-механических испытаний полимеров и помощь в интерпретации полученных результатов, коллективу лаборатории сополимеров НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим» за помощь, оказанную при выполнении экспериментов.*

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Синтез полибутадиенов на каталитических системах, содержащих редкоземельные металлы

В настоящее время наблюдается бурное развитие области, связанной с исследованием и использованием лантаноидсодержащих соединений в различных каталитических процессах, в том числе и в полимеризационных. Особенно интенсивно развиваются исследования, направленные на применение соединений 4f- и 5f -элементов в полимеризации сопряженных диенов. Одним из преимуществ лантаноидных каталитических систем является отсутствие токсичности, в результате чего появляется возможность их широкого применения в фармакологии и медицине.

Полибутадиен, синтезированный на основе неодимового катализатора, содержит 97% и более звеньев 1,4-цис- конфигурации и характеризуется линейным строением макромолекул. Это обуславливает высокий уровень физико-механических свойств, а также пониженное теплообразование резин на основе данных каучуков [1].

#### 1.1.1 Классификация лантаноидных катализаторов

Каталитические системы можно разделить на отдельные группы в зависимости от их состава и стереоспецифичности [2].

##### I группа

Включает в себя каталитические комплексы, состоящие из двух компонентов, в которых лантаноидное соединение является галогенидом [3] или комплексным соединением на его основе, имеющим в своем составе органический лиганд, выступающий в роли донора электронов. В качестве лиганда наибольшее распространение получили эфиры на основе фосфорной кислоты [4, 5], сульфоксиды различного строения, спирты, а также циклические эфиры [3], соединения, содержащие в своем составе азот [6]. Перечисленные компоненты, входящие в состав лантаноидных катализаторов, обладают различной растворимостью в углеводородах. Кроме того, подобные вещества в сочетании с

такими алюмоорганическими соединениями, как ТИБА и ДИБАГ, позволяют получить полидиены с высоким содержанием цис-1,4-звеньев [2].

### **II группа**

Представлена каталитическими комплексами, состоящими из карбоксилатного [3, 7, 8-12], фосфатного [13], алколюлятного [14] лантаноида, соединением хелатного типа [3, 4], а также амидом [15]. Помимо этого, находят свое применение соли карбоновых кислоты с хорошей растворимостью в углеводородной среде, например, стеараты, октаноаты и др. Хелатные соединения лантаноидов представлены дикетонатами на основе бензоилацетона [16]. В состав трехкомпонентных лантаноидных катализаторов непременно должны входить алкилирующий (например, ТИБА или ДИБАГ) и галогенирующий агенты (алкилгалогениды алюминия, магния, галогениды различных металлов [3], галогенводородные кислоты [11] или простые галогены [8]). Каталитические комплексы, входящие во II группу, имеют идентичную стереоспецифичность в сравнении с катализаторами, представленными в I группе.

### **III группа**

Включает в себя каталитические системы, состоящие из двух компонентов, а именно лантаноидное соединение со смешанными заместителями, один из которых, является галогеном, другой – галогенсодержащие МОС [3].

### **IV группа**

В данную группу входят каталитические комплексы, позволяющие получить полимеры с преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев. Среди них можно отметить трикарбоксилаты неодима, используемые в сочетании с алюминийтриалкилами [3, 17]. Помимо этого, полидиены с 1,4-транс-структурой также получают, используя различные металлоорганические лантаноидные соединения: комплексы на основе диоксана, эфиры трибензилнеодима и олигодиенил лантаноиды [3].

Таким образом, стереоспецифичность катализаторов на основе лантаноидных соединений варьируется в широком диапазоне и зависит от лигандного окружения лантаноида.

### 1.1.2 Способы получения полидиенов на лантаноидных катализаторах

К настоящему времени проведено множество исследований, касаемых синтеза каталитического комплекса для производства лантаноидных полидиенов методом растворной полимеризации [18-25].

Так, можно отметить способ приготовления катализатора, основанный на взаимодействии хлорида РЗЭ с одноатомным спиртом, АОС и сопряженным диеном. Взаимодействие компонентов катализатора осуществляется в условиях механического дробления в вибрмельнице в течение 3÷30 часов. Образующий полимер имеет низкое содержание цис-1,4-звеньев (от 92,0%) и активность. Стоит отметить, что наличие стадии механического дробления компонентов катализатора значительно усложняет технологическую схему процесса при реализации способа в промышленности [26]. Другими исследователями с использованием подобной системы удалось получить каучук, содержащий не менее 97,5% цис-1,4-звеньев. К недостаткам способа можно отнести повышенный расход алюминийорганического компонента катализатора и низкий выход полимера [27]. Позднее предложена рецептура катализатора, отличающаяся от предыдущих тем, что проводят предварительное взаимодействие ТИБА с водой. Получаемый каучук обладал высокой стереорегулярностью (более 98% цис-1,4-звеньев), но низким выходом полимера. Недостатком указанного способа явилось наличие стадии взаимодействия триизобутилалюминия с водой, что повышает пожаро- и взрывоопасность процесса [28]. С целью решения данной проблемы предложено проведение азеотропной отгонки смеси спирт-вода, смешением с жидким парафином и выделением продукта взаимодействия в парафине в роторно-пленочном испарителе. В результате отмечена высокая активность катализатора. Вместе с тем, процесс приготовления комплекса отличается длительностью и сложностью. Кроме того, необходимость использования суспензии жидкого парафина (температура начала кипения 220÷270°C) осложняет его удаление из полимера и приводит к дополнительным затратам [29]. Также рассмотрен способ получения полимера с высокой вязкостью по Муни – 65 ед., основанный на взаимодействии водного хлорида неодима с повышенной степенью осушки с

растворителем и одноатомным спиртом (4÷10 часов), затем к полученной смеси добавляется ТИБА и пиперилен. После чего происходит созревание катализатора (24÷72 часа). Стоит отметить, что при синтезе катализатора на стадии образования суспензии спиртового сольвата хлорида неодима смесь загустевает, что приводит к осложнению ее дозирования в катализатор, потерям неодимовой компоненты при отборе суспензии, и, следовательно, к экономическим потерям [30]. Позднее получен способ, отличающийся от предыдущего отсутствием загустевания продукта взаимодействия хлорида РЗЭ со спиртом, в связи с использованием 2-этилгексилового спирта. В связи с этим исключается необходимость использовать дополнительные количества растворителей для его разбавления с целью снижения потерь в аппарате и трубопроводах. Кроме того, отмечено существенно меньшее время, необходимое для приготовления катализатора (16 часов) [31].

Также стоит отметить рецептуры катализатора с применением алкилалюмоксана [32]. Полученные катализаторы характеризовались высокой активностью и широким ММР [33, 34].

В ранних работах в России и за рубежом для синтеза полидиенов в том числе использованы трехкомпонентные системы. Среди них можно отметить катализатор, состоящий из РЗЭ с основанием Льюиса, АОС и сопряженного диена. Полученный каучук характеризовался невысоким содержанием цис-1,4-звеньев (до 97,1%) и значительным расходом АОС [35]. В другом исследовании предложена подача компонентов катализатора (РЗЭ+АОС+ГСС) непосредственно в шихту. Содержание цис-1,4-звеньев в полученном полимере выше, чем в предыдущем варианте и достигает 98,1%, однако сам катализатор обладает недостаточной активностью [36]. В СССР также использован катализатор со схожим составом для получения цис-1,4-полибутадиена, отличающийся высоким расходом каталитического комплекса и хладотекучестью полимера [37]. Позднее в России продолжили исследования касаясь отдельной подачи компонентов. В частности, рассмотрена рецептура катализатора, состоящего из хлорида неодима, ТИБА и ЭАСХ. Причем смесь хлорида неодима и ТИБА подавалась в первый по ходу аппарат, введение ЭАСХ проходило дробно – на первый и третий реакторы.

Полученный полимер обладал пониженной хладотекучестью и высокими физико-механическими показателями вулканизатов [38]. В другом исследовании показана полимеризация бутадиена на 6 аппаратах путем дробной подачи алюминийорганического соединения и компонента катализатора, содержащего карбоксилат неодима в первый реактор каскада. Указанный способ позволил более гибко управлять процессом полимеризации и регулировать качество полимера путем изменения количества, подаваемого на батарею алюминийорганического соединения (АОС) (мольное соотношение АОС/РЗЭ=20/1). Недостатком способа явилась высокая хладотекучесть образующегося каучука [39]. Другой группой исследователей рассмотрена рецептура катализатора, основанная на взаимодействии алкоголятов и карбоксилатов РЗЭ с галогенидом элемента ША, IV, V групп Периодической системы. В результате отмечено выделение побочных продуктов, удаление которых может усложнить технологическое оформление на стадии приготовления катализатора и увеличить время его синтеза. Стоит отметить, что каучук, полученный данным способом, имел широкое ММР и пониженные прочностные характеристики [40]. В качестве другого способа дробной подачи компонентов можно отметить введение в раствор мономера перед подачей катализатора свободное от галогена АОС и дополнительно диизобутилалюминийгидрид. Полученный каучук, характеризовался высокой хладотекучестью и длительностью полимеризации (от 2 до 6 часов) [41]. В Европе также изучался подобный способ путем проведения полимеризации на 5 реакторах, согласно которой дробная подача мономера осуществлялась в первый и второй/третий реакторы, причем катализатор подавался только в первый по ходу аппарат [42].

Рассмотрены исследования полимеризации бутадиена-1,3 в среде ароматического растворителя (толуола). В одном из способов смесь шихты и катализатора предварительно подавали в многозонный трубчатый форреактор, снабженный диффузорами и конфузорами с последующим дозированием смеси в полимеризатор. В результате отмечено улучшение распределения катализатора в мономере, что повлияло на снижение расхода катализатора. Полученный каучук



обладал высоким содержанием цис-1,4-звеньев. Недостатком способа является сложность конструкции форреактора, геометрию которого нужно подбирать для каждой конкретной условий и недостаточно узким ММР [43]. В другом способе в качестве РЗЭ использовано соединение неодима, в качестве алкилалюминийгалогенида использован изобутилалюминийсесквихлорид ИБАСХ. Полученный катализатор характеризовался высоким расходом на 1т мономера. Стоит отметить, что в обоих рассмотренных случаях использование толуола в качестве растворителя подразумевает большие затраты энергоресурсов на стадиях водной дегазации полимеризата и очистки возвратного растворителя. По этой причине использование ароматических растворителей в качестве растворителей при полимеризации диенов не нашло дальнейшего применения [44].

Помимо этого, проведены работы по получению цис-1,4-полибутадиена с узким ММР [45-47]. Однако в одном из указанных способов отмечен высокий расход неодима [46], в другом – необходимость поддержания низкой температуры при хранении катализатора (минус 15), что подразумевает частичную дезактивацию и повышенные расходы каталитического комплекса [47]. В патенте ЕС, напротив, рассмотрен способ получения полибутадиенов с высокой степенью разветвления, при котором в каталитический комплекс состоящий из смеси версатата неодима, ДИБАГ, изопрен и ЭАСХ дополнительно в процессе полимеризации добавляют сомономер – бисдиен [48]. Также представляет интерес способ, позволяющий обеспечить контролирование объемной полимеризации сопряженных диенов, на основе лантаноидов путем добавления в катализатор модулятор полимеризации (сульфон, сульфоксида и оксида фосфина) [49].

### **1.1.3 Влияние различных факторов при проведении синтеза на лантаноидных каталитических системах**

Как уже было отмечено ранее, на сегодняшний день проведено немало исследований, касаемых полимеризации диенов с использованием каталитических комплексов на основе различных РЗЭ. Полученные результаты позволили установить влияние различных факторов при проведении синтеза [3, 50, 51].

## Природа лантаноида

Кинетика полимеризации с участием лантаноидных каталитических систем в первую очередь зависит от химической индивидуальности лантаноида [3].

Кроме того, проведенные ранее исследования показали, что каталитическая активность в ряду лантаноидов может незначительно варьироваться при сохранении общих закономерностей. Так, наибольшую активность проявляют каталитические системы, представленные соединениями Nd и Pr. В отличие от них, катализаторы, состоящие из лантанидов дальнего порядка, являются менее эффективными. Однако стереоспецифичность подобных лантаноидов при формировании цис-звеньев остается на высоком уровне (Таблица 1.1) [52]. Также для приведенной последовательности лантаноидов стоит отметить корреляцию в сторону снижения их распространения в земной поверхности.

Таблица 1.1 – Влияние индивидуальности металла лантаноидной группы на микроструктуру полученного полибутадиена [3]

Наименование	Микроструктура, % мас.		
	1,4-цис-звенья	1,4-транс-звенья	1,2-звенья
La (лантан)	97,20	2,10	0,70
Ce (церий)	97,20	2,10	0,70
Pr (празеодим)	97,20	2,20	0,60
Nd (неодим)	97,30	2,20	0,50
Sm (самарий)	98,00	1,60	0,40
Gd (гадолиний)	97,30	2,20	0,50
Tb (тербий)	97,90	1,60	0,50
Dy (диспрозий)	97,50	1,90	0,60
Ho (гольмий)	96,70	2,80	0,50
Yb (иттербий)	97,10	2,60	0,30

В результате можно заметить, что в случае полидиенов, микроструктура практически не изменяется в зависимости от природы лантаноида, поэтому для проведения синтеза указанных полимеров становится целесообразным применение лантаноидов, имеющих большую доступность и существенно меньшую стоимость [2]. Именно по этой причине наибольшее распространение среди других представителей ряда лантаноидов, получил неодим. Стоит отметить, что в природе наряду с неодимом всегда присутствует определенная доля празеодима. Поэтому зачастую находит свое применение смесь неодима с празеодимом – «дидим» [53].

Помимо неодима успешно себя зарекомендовали каталитические системы на основе церия [54], празеодима и гадолиния. Показано, что комплексы на основе указанных металлов проявляют высокую активность [2]. Так, в случае гадолиниевых каталитических систем, относительно полидиенов зафиксированы большое содержание цис-звеньев (99% и более), а также высокая активность при проведении процесса полимеризации [55, 56]. В работе [56] отмечено различное влияние каталитических комплексов на микроструктуру получаемых полидиенов на основе хлоридов гадолиния и неодима. Так, полидиены, синтезированные на системе с участием хлорида гадолиния обладают микроструктурой, характеризующейся большей однородностью. Также проведены исследования [57] и получен патент [58] по получению бутадиенового каучука, отличающегося сверхвысоким содержанием цис-1,4-звеньев (на уровне более 99%) и низким коэффициентом полидисперсности, с применением каталитического комплекса на основе соединения гадолиния, представленного в виде аниона, имеющего в своем составе помимо инденильной и других типов групп, также атомы металла, которые могут реагировать с модифицирующими компонентами. Однако исследуемые каталитические комплексы проявили меньшую активность в сравнении с системами на основе неодима. Kaita и другие [59] использовали подобную систему для получения изопренового каучука со сверхвысоким содержанием цис-1,4-звеньев. По итогам, полученные каучуки имели низкий уровень полидисперсности (около 2,0), однако с увеличением стереорегулярности происходило снижение конверсии мономера. Jia и его коллегами [60] предложен способ получения полидиенов с использованием комплекса на основе гадолиния с лигандами, состоящими из производных кетонов с замещенной при карбонильной группе иминогруппой. В результате был выявлен более высокий уровень конверсии мономера в сравнении с другими работами. При этом каких-либо тенденций к снижению доли цис-звеньев и расширению полидисперсности у синтезированного каучука обнаружено не было. Помимо этого, в ряде исследований [61-63] рассмотрено влияние комплексов, включающих в себя соли гадолиния различных кислот на микроструктуру бутадиеновых каучуков. По итогам проведенных

опытов получены образцы полимеров, которые характеризуются лишь наличием 1,4-цис ( $\geq 99\%$ ) и 1,2-звеньев.

В случае лантаноидов с высокой молекулярной массой, начиная с европия, отмечена низкая каталитическая активность при синтезе цис-1,4-полидиенов. На основании проведенных исследований получены результаты о том, что полимеризация диенов с применением каталитических комплексов на основе лантаноидов дальнего порядка, которые относятся к I и II группам протекает с большим трудом. Причиной подобного явления является переход, таких лантаноидов, как самарий и европий в двухвалентную форму в результате воздействия алюмоорганических соединений [3].

Различный уровень каталитической активности лантаноидов в первую очередь объясняется различным количеством 4f-электронов [3, 4]. Показано, что при соблюдении идентичных условий, природа лантаноида оказывает существенное влияние на константу скорости реакции, а также концентрацию активных центров [3, 64]. Стоит отметить, что в случае каталитической активности комплексов на основе лантаноидов выявлена сложная корреляция. [3, 16]. Наибольшую активность в ходе процесса полимеризации демонстрируют неодимовые каталитические комплексы [2].

### **Влияние лигандного окружения лантаноида**

Активность каталитических систем, имеющих в своем составе галогениды лантаноидов (катализаторы I и III группы), связана с индивидуальностью галогена. Показано, что в процессе полимеризации изопрена с использованием галогенсодержащих комплексов [4] конверсия мономера в случае катализаторов, представленными соединениями хлора, брома и йода снижается с 84 до 5%, в то время как, для фторсодержащих систем, практически равна нулю.

Относительно каталитических систем II группы, в случае галогенсодержащих комплексов получены практически идентичные зависимости от индивидуальности атома галогена [3, 8]. При изучении микроструктуры полибутадиена выявлено, что она не зависит от природы галогена в составе лантаноидного катализатора [2].

Немаловажным является тот факт, что природа галогена, входящего в состав катализатора оказывает влияние на молекулярные характеристики полидиенов, не изменяя при этом их микроструктуру [3, 4].

### **Структура сокатализатора**

В качестве сокатализаторов при синтезировании полидиенов, полученных с использованием лантаноидных каталитических систем, могут выступать органические соединения, в которых атомы металлов II-III групп таблицы Менделеева связаны с одним или более атомами углерода. Наличие подобных соединений не является столь категоричным при синтезе диеновых полимеров на каталитических комплексах, содержащих лантаноиды. Несмотря на это указанные компоненты могут значительно повлиять на стереоспецифичность катализатора, скорость полимеризации, а также на свойства полученных каучуков. Так, примером могут послужить каталитические комплексы, имеющие в своем составе соединения на основе лантаноидов, которые используются при полимеризации диенов, с последующим образованием лишь полимеров с преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев. Добавка к  $\text{LnCl}_2 \cdot n\text{TГФ}$  алюминийтриалкилов превращает эти транс-регулирующие каталитические системы в цис-регулирующие [3].

Стоит отметить, что наибольшее распространение в качестве металлоорганических соединений получили алюминийтриалкилы или алкилалминийгидриды, а также их смеси. Кроме того, в роли сокатализаторов каталитических комплексов с участием лантаноидов могут быть рассмотрены магний- или литийорганические соединения. Также при синтезе комплексов на основе лантаноидных соединений в роли сокатализатора могут применяться алюминийорганические соединения, которые выступают в качестве алкилирующего, а также стабилизирующего агента. Действие подобных соединений проходит сквозь образованные мостиковые связи алкильного типа активного центра, а именно выполняет ту же функцию, как и при образовании каталитических комплексов на основе циглеро-наттовских систем (за исключением функции восстановителя) [3].

В случае пониженных концентраций алюмоорганической составляющей масса макромолекул образующегося полидиена увеличивается, коррелируя с конверсией мономера, при этом максимальное значение на кривой молекулярно-массового распределения сдвигается в высокомолекулярную область, ширина кривой в указанных обстоятельствах остается практически неизменной [4]. Это обуславливается тем, что стадии передачи и обрыва цепи в данном случае являются незначительными. В ряде исследований [3] выявлено, что каталитические комплексы на основе лантаноидных соединений при низких температуре и мольном соотношении алюминия к лантаноиду создают лучшие условия для протекания полимеризации с образованием «живых» цепей, причем характер этого процесса более выражен, чем в случае циглеро-наттовских систем. Подтверждением тому служат работы [3], в которых описан процесс получения блочного сополимера на основе дивинила и изопрена. Кроме того, в ходе исследования [4] при проведении синтеза бутадиенового каучука ввели в систему углекислый газ, в результате которого отмечено наличие функциональных групп на концах полимерной цепи.

С увеличением содержания алюмоорганики в каталитическом комплексе происходит снижение массы макромолекул диеновых каучуков [3]. Таким образом, алюмоорганические соединения выступают в роли передатчика полимерной цепи, в дополнении к этому при изучении константы передачи на полимерную цепь выявлено, что индивидуальность сокатализатора, а также его концентрация позволяют эффективно регулировать массу полученных макромолекул [3]. Так, диалкилалюминийгидриды являются более сильными передатчиками цепи, чем соответствующие алюминийтриалкилы [3, 4, 8].

### **Природа растворителя**

В настоящее время проведено множество исследований по изучению влияния природы растворителя в процессе полимеризации на лантаноидных каталитических комплексах. Так при получении диеновых каучуков зарекомендовали себя такие растворители, как алифатические (гексан, изопентан и

т.д.), ароматические (толуол) и другие типы. Также находят свое применение различные смеси на основе перечисленных растворителей

Структура растворителя в случае синтеза бутадиенового каучука не влияет на стереоспецифичность лантаноидных каталитических систем. Вместе с тем, в ходе полимеризации в среде алифатических углеводородов относительно с ароматических отмечены большая активность катализатора, полученные каучуки обладали большей молекулярной массой [3, 8].

### **Влияние температуры полимеризации**

При проведении полимеризации диеновых углеводородов изменение температуры процесса играет существенное значение на свойства получаемого полимера. Несмотря на запатентованный широкий интервал температур [15], на практике чаще всего процесс получения полидиенов проводится при температуре в диапазоне от 20°C до 80°C. В случае, если температура синтеза находится на уровне менее 20°C, отмечается существенное снижение активности катализатора, что объясняется более медленным иницированием процесса полимеризации, а также пониженным значением константы роста цепи. Оптимальным интервалом температур, при котором стадия иницирования проходит при высокой скорости является от 20 до 50°C. Кроме того, происходит несущественное уменьшение массы макромолекул полимера и расширение кривой молекулярно-массового распределения [53]. В частности, для неодимовых каучуков молекулярная масса со снижением температуры процесса при повышенном соотношении Nd/Al непрерывно возрастает с увеличением степени конверсии, что указывает на протекании полимеризации по механизму «псевдоживых цепей» [3, 4]. С другой стороны, выявлено, что в случае высоких температур происходит дезактивация каталитического комплекса, причем в условиях алифатических углеводородов указанный процесс имеет более выраженный характер [3]. Особенно обращает свое внимание отсутствие побочных процессов образования олигомеров, а также токсичных примесей при высоких температурах процесса получения полидиенов на каталитических комплексах на основе лантаноидов в сравнении с циглеро-

наттовскими системами. Молекулярная масса полидиенов заметно уменьшается с ростом температуры полимеризации [3, 8, 65].

### **Влияние концентрации мономера и каталитического комплекса**

Скорость полимеризации увеличивается с повышением концентрации катализатора и мономера в шихте [53]. Молекулярная масса растет с повышением концентрации бутадиена [3] и снижается при увеличении концентрации катализатора [3, 66]. Последнее обстоятельство указывает на выраженность процесса передачи цепи на алюминийорганическую компоненту катализатора [67].

Полидисперсность, в частности для неодимовых каучуков, регулируется в большом диапазоне и зависит от выбора и соотношения компонентов каталитической системы, концентрации катализатора и мономера, температуры полимеризации и других условий проведения процесса [3, 16, 67, 68].

### **1.2 Химическая модификация неодимовых цис-1,4-полибутадиенов**

Вулканизаты каучука СКД обладают такими ценными эксплуатационными свойствами, как износостойкость, сопротивление истиранию, морозостойкость, широкий температурный интервал эластичности, минимум гистерезисных потерь и внутреннего теплообразования, меньшая по сравнению с другими каучуками склонность к образованию трещин при динамических нагрузках. Высокие динамические показатели свойств вулканизатов на основе полибутадиенов стереорегулярного строения в указанных режимах деформации обуславливают перспективность применения этих каучуков не только в шинных протекторах, но и в брекере и каркасе. Большинство полибутадиенов, выпускаемых в промышленности, характеризуется неудовлетворительными технологическими свойствами. При приготовлении резиновых смесей на основе подобных каучуков, отмечены низкая технологичность, снижение когезионной прочности, а также неудовлетворительная клейкость.

В связи с этим по настоящее время продолжают вестись активные исследования в области модификации каучуков с применением хиноловых эфиров [69], аминных соединений [70-75], алкоксисилановых производных [76-79], сополимеров  $\alpha$ -олефина и малеинового ангидрида [80], иминных соединений [81],



арилметилгалогенидов [82], защищенного оксима, содержащего циано группы [83], метилалюмоксана (МАО) [84-86], а также других различных функционализаторов и разветвляющих агентов, которые позволяют улучшить перерабатываемость резиновых смесей и различные свойства вулканизатов на их основе [87-104].

Среди модификаторов можно выделить серосодержащие соединения, такие как  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$  и т.д., характеризующиеся скачкообразным повышением молекулярной массы катализируемых неодимом диеновых каучуков, причем полученные полимеры обладают характерным запахом. Указанную проблему решают путем добавления стадии декомпримирования после проведения полимеризации, при которой удаляются все низкокипящие компоненты реакционной смеси [105]. С целью решения недостатков, присущих модификации с применением хлоридов серы, рассмотрен способ, включающий их предварительную обработку карбоновой кислотой. В результате отмечен более сильный прирост вязкости по Муни, при одновременном отсутствии нежелательного гелеобразования [106]. В качестве других серосодержащих модификаторов находят применение растворы диизопропилксантогендисульфида и дибутилксантогендисульфида в алифатическом растворителе. К недостаткам применения указанных соединений можно отнести необходимость ведения процесса модификации при повышенных температурах в течение длительного времени, что потребует дополнительного нагрева реакционной массы перед введением модифицирующего агента и усложнит технологическое оформление процесса [107]. Изучен способ модификации серосодержащими соединениями, при котором получаемые функционализированные полимеры соответствуют формуле  $n-R_1-a$ , где  $n$  – полимерная цепь,  $R_1$  – связь или двухвалентная органическая группа,  $a$  – серосодержащий гетероцикл, выбранный из сульфида этилена, сульфида пропилена, тетрагидротиофена, тиазолина и т.п. Однако, в отношении бутадиенового каучука описанный способ имеет ряд недостатков: низкое содержание 1,4-цис-звеньев, обуславливающее снижение вязко-эластических свойств, гелеобразование, низкие упруго-гистерезисные свойства [108].

Среди неорганических соединений, помимо хлоридов серы, можно выделить органогаллиды олова. Применение указанных модификаторов позволяет улучшить сопротивление износу резин на основе полученных полимеров. К недостаткам использования указанных соединений можно отнести необходимость поддержания высокой температуры реакции, а также нестабильность предлагаемого модификатора [109]. В качестве модифицирующих агентов находят применение соединения на основе тетрахлорида титана или олова. В качестве недостатка указанных модификаторов можно отметить низкую стабильность, а также необходимость в дополнительной дозировке каталитического комплекса для полного протекания процесса модификации [110]. Применение хлорида на основе фосфора ( $PCl_3$ ) позволяет получить полибутадиен с содержанием цис-1,4-звеньев до 97,5 % мас., хладотекучестью 11 млг/мин при температуре 50°C. В тоже время процесс модификации требует проведения в условиях высоких температур (110°C) с возможным выделением в процессе соляной кислоты (HCl) [111].

При выборе модификатора помимо прочих свойств немаловажным вопросом остается его доступность для потребителя. В качестве примера можно привести использование ненасыщенных жидких поликетонов, синтезированных из полибутадиена и олигодиенов, без использования катализаторов и дорогих реагентов. Полученный модифицированный цис-1,4-полибутадиен на неодимовом катализаторе обладает узким коэффициентом полидисперсности и низкой хладотекучестью [112]. В то время как существенный недостаток ранее изученных хлорзамещенных АОС и малеинизированных полибутадиенов заключается в их высокой стоимости. Помимо этого, применение указанных модификаторов сопряжено и с другими трудностями. Так, в первом случае при замене на общедоступные хлорзамещенные углеводороды происходит значительное увеличение времени модификации и дозировки модификатора [113]. Во втором случае, указанные соединения имеют невысокую стабильность при хранении [114].

Несмотря на положительное влияние функционализаторов и разветвляющих агентов на свойства образуемого полимера, существует некоторое различие в модифицирующем действии. Так, при добавлении разветвляющих агентов

происходит незначительное снижение динамических показателей каучуков в связи с увеличением доли незадействованных концов макромолекулярной цепи, склонных к потере энергии. В то время как функционализаторы, а связывают эти концы в результате координации с наполнителем, что в итоге приводит к улучшению динамических свойств вулканизатов [115]. Так, примером могут послужить различные типы алкоксисилановых соединений (например, ИПЭС, ГПЭС) [116-118].

Помимо этого, на сегодняшний день уделяется не меньше внимания изучению различных методов по введению функционализаторов или разветвляющих агентов, а также смеси на их основе [119], на различных стадиях ведения полимеризации [120-122]. Так, в одной из работ [123] проведено исследование по совместному применению взаимодействующих между собой агентов разветвления и функционализации, способных на различные свойства получаемого полимера, а также его вулканизатов. На основании изложенного, предложенный способ имеет большую эффективность, в сравнении с индивидуальными модификаторами, вследствие образуемого взаимоусиливающего эффекта, что приводит к получению полимера с улучшенным комплексом свойств.

### **1.3 Пластификация полимеров, как способ физической модификации каучуков**

Процесс синтезирования полимеров, обладающих индивидуальным комплексом свойств, зависит не только от различий в строении цепей макромолекул, а также введения различных модифицирующих агентов, но и с формированием структур, которые могут создать условия для достижения указанных свойств. В области структурной модификации различных типов полимеров находит применение метод пластификации – способ введения различных жидких или твердых пластификаторов в полимеры [124], который приводит к улучшению эластичности, стойкости материала к воздействию пониженных температур, а также его перерабатываемость [125].

В результате происходит изменение всего комплекса свойств полимера: улучшаются его деформационные, температурные, реологические и другие свойства [126].

### **Влияние на прочностные показатели**

В результате процесса пластификации происходит образование молекулярного раствора, при этом макромолекулы полимера оказываются окруженными и частично разделенными молекулами жидкости. Это приводит к снижению взаимодействия между макромолекулами, т.е. повышению их кинетической гибкости, что обуславливает увеличение механической податливости всей системы. Кроме того, при увеличении массы молекул, входящих в состав пластификатора, происходит снижение его растворимости в каучуке, а также уменьшается подвижность молекул и возрастает его вязкость [126].

В связи с многообразием и различным химическим строением пластификаторов и полимеров, степень их термодинамического сродства будет различной. По этой причине пластификацию подразделяют на внутримолекулярную и межмолекулярную. В случае внутримолекулярного механизма пластификации происходит полное растворение пластификатора в среде полимера в любых его дозировках, что влияет на подвижность макромолекул. Кроме того, с увеличением доли пластификатора в полимере происходит неуклонное снижение прочностных свойств вулканизатов на его основе при этом наблюдается увеличение эластичности.

При межмолекулярном механизме пластификации полностью растворяется в среде полимера лишь незначительная доля пластификатора. В ходе указанного процесса отмечается адсорбция молекул пластификатора на межмолекулярной поверхности раздела, в результате которой происходит образование тончайших молекулярных слоев граничной смазки, вследствие чего облегчается подвижность надмолекулярных структур [125]. Стоит отметить, что при этом не происходит снижение температуры стеклования ( $T_{ст.}$ ), в результате чего данное явление не подходит под определение пластификации. В ходе проведенных исследований подобных систем [127] выявлено, что они состоят из двух фаз, при этом

полимерный материал создает непрерывную матрицу, в которой расположены частицы жидкости сферической формы. Таким образом, отмеченное явление по сути не может рассматриваться как пластификация, несмотря на это такой термин, как «межструктурная пластификация» остался [125]. Для описанного механизма пластификации при малых дозировках наблюдается увеличение таких показателей как условная прочность и модуль упругости, которые при последующем увеличении содержания пластификатора снижаются. Также может наблюдаться и обратный эффект: при увеличении дозировки пластификатора происходит улучшение прочностных свойств, что является следствием ростом подвижности в области надмолекулярных структур, ориентирующихся при растяжении, что является причиной усиления прочностных свойств полимера [125]. В виду того, что для всех прочностных параметров наблюдается противоположное изменение относительно пластификации, происходящей во внутренних структурах, подобное явление получило название «антипластификация» [125, 128]. В случае больших дозировок пластификатора, превышающих предел растворимости отмечено, такое явление, как выпотевание капель пластификатора на поверхности полимера. Данный процесс происходит с течением времени ввиду проникновения нерастворенных долей жидкости из внутренней части на поверхность полимера. Указанное явление отрицательно сказывается на изменении свойств полимера, полученного в ходе процесса пластификации в противоположную сторону, а именно наблюдаются такие эффекты, как усадка и порча поверхности вулканизата [126].

### **Влияние на температуру стеклования**

В связи с тем, что пластификатор снижает температуру текучести ( $T_{тек}$ ) и температуру стеклования ( $T_{ст}$ ), введение его в полимер приводит к сдвигу всей термомеханической кривой в область более низких температур, в результате чего происходит увеличение морозостойкости резин на его основе [129]. При повышении доли пластификатора в полимере  $T_{ст}$  постепенно снижается. Кроме того, дозировка пластификатора уменьшает  $T_{ст}$  как в случае аморфных полимеров, так и кристаллических [130]. Проведены исследования по введению малых долей

пластификатора в полимер [131]. В результате отмечено существенное снижение показателя  $T_{ст}$ , что является немаловажным, в виду того, что создается требуемый эффект понижения  $T_{ст}$ , не требующий повышенной дозировки пластификатора, которые в последствии могут негативно отразиться на прочих свойствах полимерного материала [125].

#### **1.4 Введение в полимер различных масел-пластификаторов**

В шинной промышленности в качестве пластификаторов особенно хорошо себя зарекомендовали масла нефтяного происхождения. Также они находят применение в качестве мягчителя при получении маслонеполненных полимеров [131-135]. Масла нефтяного происхождения полностью отвечают первичным требованиям, которые предъявляются к пластификаторам, а именно обладают низкой молекулярной массой, а также высокой совместимостью с неполярными полимерами. Помимо этого, указанные масла проявляют химическую инертность и практически не реагируют с остальными ингредиентами. Таким образом отмечается улучшение диспергирования технического углерода, а также остальных компонентов в процессе приготовления резиновых смесей, уменьшается риск возникновения преждевременной подвулканизации. В качестве дополнительных преимуществ можно также выделить снижение энергозатрат, цикла и температуры смешения. Кроме того, обращает на себя внимание экономический эффект, возникающий в процессе пластификации: происходит снижение стоимости полимерного материала за счет снижения в нем каучуковой составляющей. Вместе с тем нефтяные масла, помимо повышения качества резиновых смесей на стадии смешения и переработки, оказывают влияние на скорость вулканизации, свойства вулканизатов (прочность, твердость, эластичность, низкотемпературные свойства, цветостабильность, что особенно важно при изготовлении белых и цветных резин).

Нефтяные технологические масла характеризуются достаточно сложным химическим составом и образуют смесь углеводородов различного химического состава. В связи со сложным составом масел нефтяного происхождения отсутствует возможность разделения компонентов, входящих в состав этих масел на индивидуальные вещества. В результате анализ химического состава нефтяных

типов масел определяется содержанием обособленных групп различного углеводородного состава. В состав нефтяных масел входят:

- насыщенные парафиновые углеводороды линейного строения общей формулы  $C_nH_{2n+2}$ ;
- ненасыщенные парафиновые углеводороды линейного строения, содержащие двойные связи,
- насыщенные нафтеновые углеводороды, имеющие общую формулу  $C_nH_{2n}$ , которые представлены в основном циклическими соединениями, состоящими из пяти или шести атомов углерода (циклопентан, циклогексан);
- циклические ароматические соединения с различными боковыми ответвлениями (нафталин и т.д.), а также полициклоароматические углеводороды;
- ненасыщенные циклические углеводороды, в которых происходит замещение водорода на другие виды атомов (S, N, O).

Вязкость масел является определяющим параметром при характеристике масел. Она служит мерой текучести масла и возможности его подачи насосом. Чем она выше, тем больше плотность и молекулярная масса масла при прочих равных условиях. Высоковязкие масла характеризуются меньшей летучестью, которая является важным фактором при переработке каучуков и резиновых смесей, а также для сохранения свойств вулканизатов при эксплуатации. Масла, имеющие высокую вязкость, обеспечивают больший сдвиг при смешении, в виду чего увеличивается скорость их введения в процессе резиносмешения. Для масел близкого состава менее вязкие масла обеспечивают более быстрое уменьшение вязкости полимера, в отличие от масел с высокой вязкостью. Следует отметить, что для ароматических масел характерна высокая чувствительность их вязкости к изменению температуры: изменение температуры всего на несколько градусов существенно влияет на вязкость [1].

На сегодняшний день представляют интерес технологические масла нефтяного происхождения, которые различаются между собой в зависимости от вида использованного сырья, способа получения и их канцерогенностью следующим образом: высокоароматические, ароматические, нафтеновые или

циклопарафиновые и парафиновые масла. Первый тип масел – парафиновые, представлены малоразветвленными или линейными алкановыми структурами. Второй тип – нафтеновые масла, включающие, в основном, циклопарафины с объемными трехмерными молекулами. Третий тип – ароматические масла, состоящие из конденсированных ароматических систем. Последние, также отличаются по степени ароматичности, то есть, массовому содержанию ароматических молекул. Высокоароматическими считаются масла с содержанием конденсированных ароматических систем не менее 80% [136].

В результате можно выделить следующие требования к пластификаторам для использования их в шинной промышленности [137]:

- отличная совместимость с каучуком, низкая летучесть в условиях переработки резиновых смесей и последующей вулканизации;
- пониженная вязкость масла с несущественным ее повышением в результате уменьшения температуры;
- высокие  $T_{\text{кип}}$ . (более 250 °С) и  $T_{\text{всп}}$ . (более 160 °С);
- масло- и бензостойкость, устойчивость к деструкции под воздействием света и температуры, низкая воспламеняемость;
- не токсичность, отсутствие резкого запаха, дешевизна продукта, простота добычи сырья.

В настоящее время в шинной промышленности России наибольшее применение в качестве основного мягчителя находит ароматическое масло ПН-6 [138, 139].

По этой причине проведены различные исследования по влиянию данного масла на свойства резиновых смесей и их вулканизатов. Так, изучены свойства маслonaполненных каучуков СКД с различным содержанием масла ПН-6, но имеющих одинаковую вязкость по Муни [140]. Для проведения данного эксперимента были отобраны образцы каучука СКД, имеющие различную вязкость по Муни и пластичность. Масло ПН-6 вводили в 9÷10%-ные толуольные растворы каучука. Растворы полимеров стабилизированы неозоном Д. Резиновые смеси на основе маслonaполненных цис-1,4-бутадиеновых каучуков имели лучшие



пластоэластические свойства в отличие от резиновой смеси с применением серийного каучука СКД, особенно по показателям вальцуемости и эластического восстановления. Вулканизаты маслонаполненных каучуков имели повышенное сопротивление раздиру, низкое теплообразование, а также повышенную эластичность.

В другой статье [141] рассмотрено влияние степени наполнения сажей и пластификатором ПН-6 на свойства смесей и вулканизатов на примере трех типов смесей из СКД 3 группы. Дозировку печной сажи типа НАФ и мягчителя изменяли в широких пределах. Соотношение сажи и масла выбирали таким образом, чтобы сохранить постоянной вязкость смесей. Дозировку серы и ускорителя увеличивали по мере повышения содержания масла для сохранения постоянной степени вулканизации резин. По итогам исследования выявлено, что при равноценности по износостойкости резины с повышенным наполнением, перспективны с экономической точки зрения (содержание каучука в таких резинах на 10÷15% ниже, чем у резин с дозировкой сажи 50÷55 м.ч.). Также существенно улучшаются технологические свойства смесей, что особенно выявляется в производственных условиях.

При оценке влияния масла на распределение сажи в эмульсионных бутадиен-стирольных каучуках было отмечено [142], что саже-маслонаполненные каучуки СКС-1608 и СКС-1814 характеризуются лучшим распределением сажи, чем контрольные, в которые сажа была введена на вальцах. Показано, что резины на основе саже-маслонаполненных каучуков превосходят вулканизаты на основе контрольных образцов по сопротивлению разрыву, сопротивлению истиранию до и после старения, сопротивлению многократному растяжению.

Также рассмотрен способ [143] по улучшению технологических свойств полибутадиена, содержащего 96% цис-1,4-звеньев и полученного в присутствии катализатора, состоящего из диэтилалюминийхлорида и комплекса хлористого кобальта с пиридином. Раствор полимера был разделен на две части: к одной из них было прибавлено 50 м.ч. масла, после чего растворитель был удален. Обе порции обрабатывали в смесителе до достижения требуемой пластичности. В результате

маслонаполненный каучук по сравнению с ненаполненным имел более высокие показатели по сопротивлению разрыву – на 9%, относительному удлинению – на 16,7%, сопротивлению раздиру – на 37%.

В работе Азаровой Ю.В. и др. [144] установлено, что тип применяемого нефтяного масла оказывает влияние на технологические и технические свойства типовой протекторной резины для легковых экологически безопасных шин в состав которой входит бутадиен-стирольный каучук с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя. При использовании парафинового масла достигается максимальное снижение гистерезисных потерь и теплообразования, а также более высокие технологические свойства. Ароматическое масло позволяет получить более высокий уровень характеристик сцепления с дорожным покрытием, упруго-прочностных свойств и сопротивления тепловому старению. Парафино-нафтенное масло занимает промежуточное положение.

В патенте РФ [145] предложен способ получения маслонаполненного титанового цис-1,4-полибутадиена. Наполнение проводилось ароматическим маслом пластар-20К, которое подавали в последний аппарат полимеризационной батареи. Маслонаполненный титановый СКД, полученный по указанному способу, характеризовался высокой пластичностью и хладотекучестью. Кроме того, указанный полибутадиен обладал пониженным содержанием цис-1,4-звеньев и низкими физико-химическими свойствами вулканизатов на его основе, что неприемлемо для отдельных зарубежных потребителей. Позднее, на основе указанного патента разработаны технические условия на получение неодимового маслонаполненного цис-1,4-полибутадиена [146].

Рассмотрен способ получения маслонаполненного бутадиенового каучука на редких землях, согласно которому осуществляют форполимеризацию бутадиена в среде парафин-нафтенного масла. Наличие масла в полимеризационной среде, начиная с первого аппарата позволяет повысить содержание полимера в полимеризате, вязкость полимерной основы по Муни, повысить степень наполнения ее маслом до 40% при высоких физико-механических свойствах, а,

следовательно, и снизить стоимость полимера [146]. Введение ароматического масла в полибутадиен, модифицированного хиноловым эфиром [147].

В вышеупомянутых работах наполнение каучука и резиновых смесей производилось высокоароматическими маслами ПН-6 и Пластар-20К, однако их существенным недостатком является содержание до 20 % токсичных легколетучих компонентов [148, 149], то есть полициклоароматических соединений, относящихся к потенциально канцерогенным продуктам. В связи с этим промышленность СК и РТИ была переориентирована на использование менее токсичных ароматических масел, подвергнутых дополнительной обработке, заключающейся в гидрировании или экстракции их токсичных компонентов [150], а также масел на основе сырья растительного происхождения.

Панкратовым В.А. и др. разработана рецептура минеральных масел-пластификаторов, которые представляют собой смесь из экстрактов, на основе дистиллятного и остаточного сырья. Указанные масла обладают меньшей вязкостью в сопоставлении с ПН-6, благодаря чему достигается их лучшая технологичность. Так, в случае резиновых смесей с добавлением масла ЯП-Евро отмечено сохранение на прежнем уровне таких показателей, как когезионная прочность и клейкость. Кроме того, происходит увеличение усталостной выносливости, а также усиление сопротивления разрастанию трещин среди вулканизатов [151].

Другой альтернативой маслу ПН-6, послужил вариант с использованием продуктов эпоксидирования подсолнечного масла [152]. В ходе проведения исследования приготовлена резиновая смесь на основе смеси натурального каучука и СКИ. Показано, что введение отмеченного пластификатора привело к незначительному увеличению пластичности, к большему снижению вязкости. Кроме того, преимуществом данных масел в сравнении с ПН-6 является их экологичность, что подразумевает дальнейшую перспективность.

В зарубежном патенте изучен процесс получения маслонаполненного полибутадиена, наполненного маслом с низким содержанием ароматических

углеводородов (менее чем 20 % мас.) и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) менее чем 3 % мас. [153].

В одной из последних работ исследовано введение кокосового масла в полидиены. Применение указанных каучуков в составе резиновых смесей, позволяет улучшить такие свойства, как стойкость к истиранию и эластичность по отскоку [154].

В настоящее время за рубежом рядом нефтеперерабатывающих фирм (Exxon Mobil (США), BP Oil (Великобритания), Shell (Нидерланды) разработаны новые ароматические масла [155], удовлетворяющие современным экологическим требованиям:

- очищенный дистиллятный ароматический экстракт (TDAE);
- очищенный остаточный ароматический экстракт (TRAЕ);
- сольват слабой экстракции (MES);
- немаркированная марка (NLP).

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

- экстракции ПАУ высокополярными растворителями;
- гидрогенизации масел, в результате которой получают экологически безопасные соединения;
- комбинации этих способов. Данный метод основан на вакуумной дистилляции нефтяного или парафинового сырья, с последующим проведением экстракции, включающей в себя две степени очистки аренов и других тяжелых соединений из дистиллятных фракций, а также выделением экстракта с уменьшенным содержанием канцерогенных ПАУ, с последующим выделением канцерогенных веществ из экстрактов селективной очистки масел растворителями, обладающими высокой избирательностью в отношении углеводородов, которые имеют в своем составе различное содержание циклических ароматических соединений [156]. Принципиальная схема производства экологически чистых масел изображена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Принципиальная схема получения масел–пластификаторов вакуумной дистилляцией с последующей двухступенчатой экстракцией

На основании Директивы Европейского Союза от 01.01.2010 международным требованиям соответствуют лишь масла, имеющие в своем составе меньше 2,9% ПАУ, а именно такие мягчители, как MES, TDAE, TRAE и NLP [157].

Стоит отметить, что на территории нашей страны как одного из ведущих в мире производителей и потребителей товаров, содержащих ПАУ, в настоящее время не проведены разработки в области единых требований, касающихся безопасному применению химической продукции. Кроме того, обращают на себя внимание существующие разногласия при проведении классификации описанной выше продукции, а также в различных нормах и правилах, как в системах классификации химической продукции, так и в основных нормах и правилах. В России регулируется содержание ПАУ в воздухе при анализе выбросов из промышленных источников [158, 159].

На сегодняшний день в нашей стране компанией АО «Управляющая компания Биохимического холдинга ОРХИМ» разработан способ получения [160] новых неканцерогенных типов масел-пластификаторов путем

компаундирования очищенных ароматических экстрактов и базовых масел. В результате исследований подобраны составы четырех масел-пластификаторов, физико-химические показатели качества которых, соответствуют необходимым требованиям, а также нормам регламента REACH по содержанию в них канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, в том числе бензо(а)пирена. Кроме того, можно отметить масла растительного происхождения, в частности Phytonorman 212 и Phytonorman 213, являющиеся аналогами нефтяных масел TDAE и MES соответственно. Анализ состава указанных масел показал, что для их производства применяется сырье на основе талового масла, кроме того в их составе присутствуют различные жирные кислоты, а также диглицериды и триглицериды [161].

Среди предприятий также можно отметить компанию «Фосфорос», которая занимается вопросами изучения и разработки различных методов по обработке сырья нефтехимической промышленности с целью удаления полициклических ароматических соединений. Помимо этого, данная компания является поставщиком широкого спектра различных добавок для крупнейших российских предприятий [162-164].

Таким образом, можно прийти к выводу о том, что, в шинной промышленности РФ в ближайшем будущем произойдет постепенный переход на неканцерогенные масла с целью соответствия выпускаемой продукции нормам, приведенным в Директиве № 2005/69/ЕЕС [165, 166].

На основании проведенного литературного и патентного обзоров можно сделать вывод о недостаточной полноте проведенных ранее исследований, в частности изучено влияние масел лишь на технологические и физико-механические показатели вулканизатов на основе маслонаполненных каучуков, отсутствуют работы по изучению влияния состава масла и молекулярных характеристик исходного каучука на пластифицирующую способность масла и их сродство.

Таким образом в рамках настоящей работы принято решение по проведению следующих исследований:

- определение совместимости масел с каучуком, в зависимости от молекулярного строения каучука, типа масла и его состава;
- определение пластифицирующей способности масел в зависимости от различных молекулярных характеристик каучука;
- определение оптимальных типов и дозировок масел, с целью получения маслонеполненного «неодимового» цис-1,4-полибутадиена и вулканизатов на его основе;
- определение физико-механических показателей, а также резин на основе маслонеполненных «неодимовых» цис-1,4-полибутадиенов в сравнении с непленными отечественными образцами, а также зарубежным аналогом.
- определение влияния молекулярных характеристик в исходном каучуке, а также различных дозировок масел на плотность образованной вулканизационной сетки;
- проведение расчетов по оценке ориентировочной стоимости маслонеполненных «неодимовых» цис-1,4-полибутадиенов.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика исходных компонентов, применяемых в исследовании

1. Дивинил производства компании ПАО «Нижнекамскнефтехим», с массовой долей основного компонента не менее 99,5 %

Формула вещества	$C_4H_6$
Молекулярная масса	54,09 г/моль
Плотность при 20 <sup>0</sup> С,	0,654 г/см <sup>3</sup>
Температура кипения	минус 4,5 °С

2. Гексан (химически чистый), массовой долей основного компонента не менее 99 %)

Формула вещества	$C_6H_{14}$
Молекулярная масса	86,17 г/моль
Плотность при 20 °С	0,655 г/см <sup>3</sup>
Температура кипения	68,0 °С

3. Раствор неодаканоата неодима в гексане компании ПАО «Нижнекамскнефтехим», содержанием неодима не менее 8 %)

Формула вещества	$(C_{10}H_{19}O_2)_3 Nd$
Молекулярная масса	657,7 г/моль
Плотность при 20 °С	0,82 г/см <sup>3</sup>
Температура кипения	68,7 <sup>0</sup> С

4. Диизобутилалюминийгидрид производства компании ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Формула вещества	$(i-C_4H_9)_2AlH$
Молекулярная масса	142,21 г/моль
Плотность при 25 °С	0,80 г/см <sup>3</sup>
Температура кипения	114 °С

5. Этилалюминийсесквихлорид производства компании ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Формула вещества	$Al_2(C_2H_5)_3 Cl_3$
Молекулярная масса	247,6 г/моль
Плотность при 20 °С	1,02 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	минус 50 °С
Температура кипения при 760 мм рт. ст.	194 °С
при 50 мм. рт. ст.	115 °С
Вязкость при 25 °С	1,94 мПа · с



## 6. Антиоксидант типа Ирганокс 1520L

Формула вещества	$C_{25}H_{44}S_2O$
Молекулярная масса	424,5 г/моль
Плотность при 20 °С	0,981 г/см <sup>3</sup>
Температура (область) кипения при 11 Па	≥ 178 °С
Температура плавления	не менее 14 °С
Температура воспламенения	290 °С
Растворимость в воде при 20 °С	<0,02 мг/дм <sup>3</sup>

## 7. Масла-мягчители\*

Наименование показателей	Norman 132 MES	Norman 346 TDAE	Norman 239 NLP	Norman 583 TRAE	Phytono rman 212	Phyton orman 213
Массовая доля воды, %	отс.	отс.	отс.	отс.	0,07	0,1
Плотность при 20°С, кг/дм <sup>3</sup>	913	950	944	955	978	955
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	14,2	21,0	27,0	31,5	23,4	9,0
Показатель преломления при 20°С	1,506	1,530	1,527	1,534	1,505	1,497
Температура вспышки в открытом тигле, °С	250	245	266	262	262	210
Содержание ароматических углеводородов, %	53	74	65	76	–	–
Анилиновая точка, °С	92	69	74	66	–	–

\* – Указаны усредненные значения

8. Каучук бутадиеновый неодимовый (СКДН) марок СКД 544 (I группа вязкости), СКД 563 (III группа вязкости) – продукт полимеризации бутадиена-1,3 в среде алифатических углеводородов в присутствии каталитической системы на основе соединений неодима. Технические условия: ТУ 20.17.10-100-05766801-2021

Наименование показателя	СКД 544 (I группа)	СКД 563 (III группа)
1. Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), ед. Муни, в пределах	40÷49	60÷70
2. Разброс вязкости по Муни внутри партии, ед. Муни, не более	6,0	
3. Потеря массы при сушке, %, не более	0,5	
4. Массовая доля антиоксиданта неокрашивающего типа, %, не менее	0,2	
5. Массовая доля золы, %, не более	0,5	
6. Массовая доля 1,4-цис звеньев, %, не менее	96,0	

9. Каучук бутадиеновый неодимовый (СКДН) марки СКД 544НП (I группа вязкости) – продукт полимеризации бутадиена-1,3 в среде алифатических углеводородов в присутствии каталитической системы на основе соединений неодима; характеризуется узким молекулярно-массовым распределением. Технические условия: ТУ 20.17.10-100-05766801-2021

Наименование показателя	СКД 544НП (I группа)
1. Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), ед. Муни, в пределах	40÷49
2. Разброс вязкости по Муни внутри партии, ед. Муни, не более	6,0
3. Потеря массы при сушке, %, не более	0,5
4. Массовая доля антиоксиданта неокрашивающего типа, %, не менее	0,2
5. Массовая доля золы, %, не более	0,5
6. Массовая доля 1,4-цис звеньев, %, не менее	96,0

## **2.2 Проведение растворной полимеризации бутадиена-1,3 в гексановом растворителе**

### **2.2.1 Полимеризация на лабораторной установке синтеза полимеров**

Получение высокомолекулярных образцов «неодимового» бутадиенового каучука с вязкостями 80 ед. Муни и 98 ед. Муни осуществлялось на лабораторной установке синтеза полимеров.

Для проведения полимеризации предварительно готовился раствор мономера (бутадиен-1,3) в гексане. Синтез каталитического комплекса проводился согласно рецептуре, применяемой при получении промышленного катализатора на действующем производстве завода СК ПАО «Нижекамскнефтехим». Принципиальная схема процесса полимеризации и краткая характеристика оборудования показаны на рисунке 2.1 и в таблице 2.1 соответственно.

Загрузка приготовленной шихты в емкость поз. Е-1 проводилась из емкости по линии подачи шихты. Необходимая температура в шихтовой емкости поз. Е-1 поддерживалась за счет подачи в рубашку теплоносителя из криостата поз. Т-1.

Полимеризация проводилась в реакторе поз. Р-1. Заполнение реактора поз. Р-1 происходило путем перекачивания необходимого объема шихты из емкости поз. Е-1 через осушитель поз. О-1 под действием избыточного давления

азота высокого давления. Количество передавливаемой шихты контролировалось по уровнемеру. После окончания передавливания шихты в реактор поз. Р-1 включался привод мешалки и начинался нагрев шихты до установленной условиями эксперимента температуры. Необходимая температура в реакторе обеспечивалась путем подачи в рубашку циркулирующей воды из термостата поз. Т-2 и контролировалась по показаниям измерителя температуры.

После достижения установленной планом эксперимента температуры шихты в реактор поз. Р-1 через загрузочный штуцер вводилось расчетное количество каталитического комплекса и при перемешивании проводилась полимеризация мономера. Давление в реакторе поз. Р-1 регулировалось подачей азота высокого давления, поступающего из сети.

По окончании процесса слив полимеризата производился путем открытия вентиля с нижней части реактора поз. Р-1. Для стопперирования и стабилизации полимера дополнительно вводилось расчётное количество стоппера – этилового спирта, антиоксиданта – раствора Ирганокс 1520L в гексане. После перемешивания полимера с растворами стоппера и антиоксиданта проводилась дегазация паром с последующей сушкой на лабораторных вальцах.

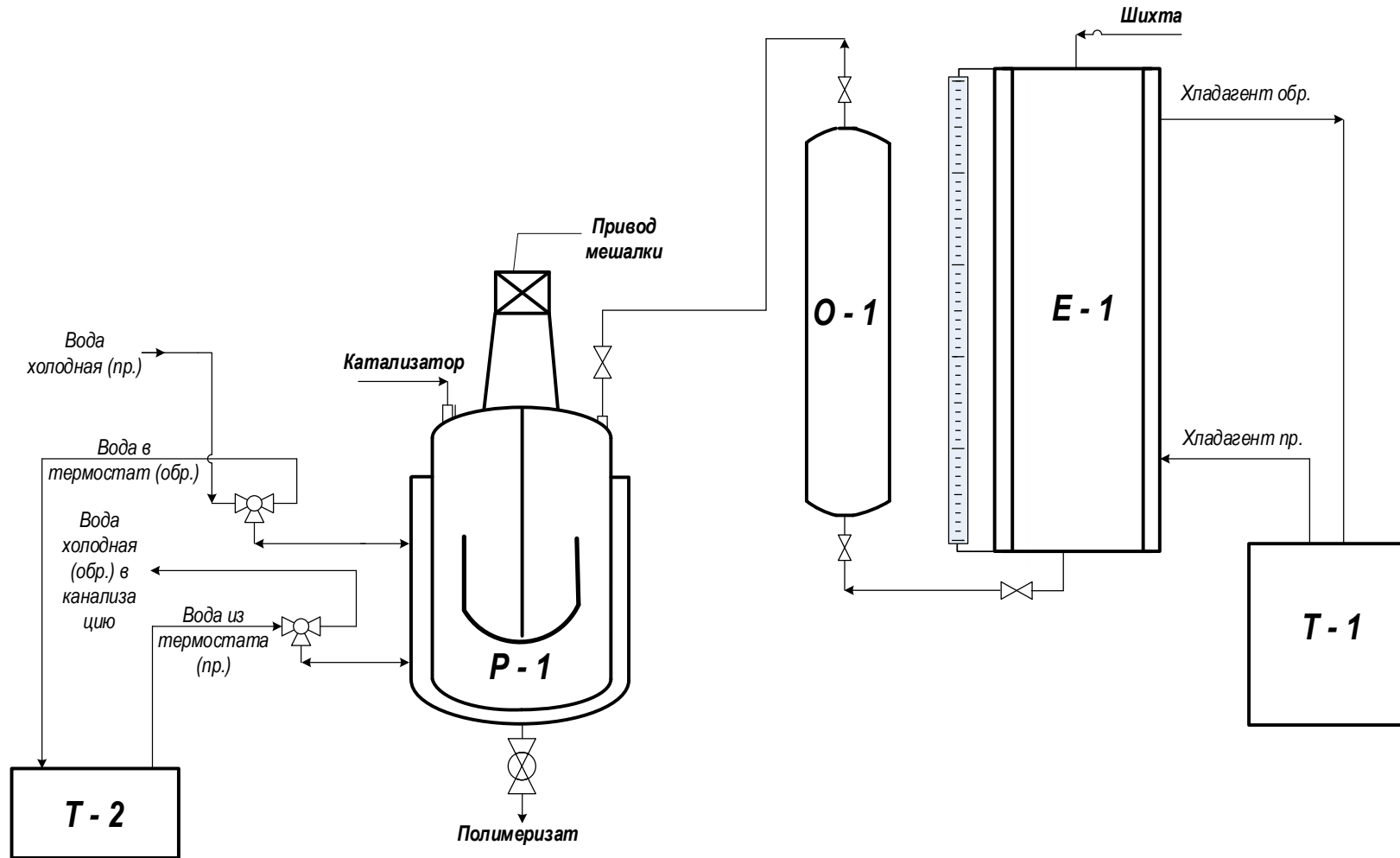


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема полимеризации бутадиена-1,3 в гексановом растворителе на лабораторной установке

Таблица 2.1 – Краткое описание и техническая характеристика оборудования лабораторной установки синтеза полимеров

№ п/п	Наименование оборудования (тип, наименование аппарата, назначение и т.д.)	Номер позиции по схеме	Количество, шт.	Материал	Техническая характеристика
1	2	3	4	5	6
1	Реактор – цилиндрический аппарат с рубашкой, теплоизоляцией, снабжен мешалкой с приводом от электродвигателя с вариатором. Служит для ведения процесса полимеризации.	поз.Р-1	1	Контакт с продуктом нерж. сталь AISI 316 Внешняя обшивка нерж. сталь AISI 304	Вместимость – 5 дм <sup>3</sup> Рабочее давление – (минус 1-9,0) кгс/см <sup>2</sup> Давление испытательное – 15,0 кгс/см <sup>2</sup> Рабочее давление в рубашке – (0,2÷0,4) кгс/см <sup>2</sup> Давление испытательное в рубашке – 0,6 кгс/см <sup>2</sup> Рабочая температура – (минус 40÷200) °С
2	Шихтовая емкость – цилиндрический аппарат с открытой рубашкой и выносным уровнемером. Служит для хранения шихты.	поз.Е-1	1	12Х18Н10Т	Вместимость – 20,0 дм <sup>3</sup> Диаметр обечайки – 0,25 м Высота обечайки – 0,66 м Рабочее давление – (1,5÷2,5) кгс/см <sup>2</sup> Давление испытательное – 4,0 кгс/см <sup>2</sup> Рабочая температура – (минус 20÷0) °С
3	Осушитель – цилиндрический аппарат, заполнен адсорбентом	поз. О-1	1	12Х18Н10Т	Вместимость – 1,8 дм <sup>3</sup> Диаметр – 0,05 м Высота – 0,40 м Рабочее давление – (1 ÷ 3) кгс/см <sup>2</sup> Расчётное давление – 4 кгс/см <sup>2</sup>
4	Термостат жидкостный циркуляционный LOIP LT-324a	поз.Т-2	1	–	Предел регулирования – от 10 °С до 150 °С Предел допускаемой погрешности установления заданной температуры – не более ± 0,1 °С Погрешность поддержания температуры – не более ± 0,1 °С

продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
5	Криотермостат жидкостной – LOIP FT-311-80 Служит для охлаждения шихты в емкости поз. Е-1	поз. Т-1	1	–	<p>Диапазон задаваемых температур – минус 82 до 100<sup>0</sup>С</p> <p>Предел допускаемой погрешности воспроизведения заданной температуры:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- со встроенным датчиком температуры – не более <math>\pm 0,2</math> <sup>0</sup>С</li> <li>- со внешним датчиком температуры – не более <math>\pm 0,5</math> <sup>0</sup>С</li> </ul> <p>Градиент температуры по объему ванны – не более <math>\pm 0,1</math> <sup>0</sup>С</p> <p>Потребляемая мощность модуля терморегулирования – не более 2200 Вт</p> <p>Потребляемая мощность модуля охлаждения – не более 2200 Вт</p> <p>Максимальная производительность насоса – не менее 8 л/мин</p> <p>Максимальное давление, создаваемое насосом – не менее 0,25 бар</p> <p>Номинальное напряжение питания – 220 В</p>

### 2.2.2 Полимеризация на опытно-промышленной площадке цеха №1121

Эксперименты по получению высокомолекулярного «неодимового» цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств проводились в условиях пилотной установки цеха №1121. Процесс синтеза полимера состоял из следующих стадий:

- а) приготовление шихты;
- б) проведение синтеза полимера на основе бутадиена-1,3;
- в) отмывка полимера от остатков катализатора, дозировка антиоксиданта, проведение дегазации и сушки, с последующей стадией брикетирования.

Принципиальная схема получения «неодимового» бутадиенового каучука представлена на рисунке 2.2.

Расчетное количество бутадиена-1,3 и осушенного нефраса на полимеризацию подавалось через теплообменник типа «труба в трубе». В теплообменнике шихта (нефрас + бутадиен-1,3) подогревалась до необходимой температуры путем подачи в межтрубное пространство теплоносителя и поступала в полимеризатор поз. Л-120/1. Затем в полимеризатор подавался раствор каталитического комплекса производства цеха №1551 завода СК ПАО «Нижнекамскнефтехим». Температура процесса поддерживалась за счет тепла экзотермической реакции, циркуляции теплоносителя через рубашку полимеризатора. По окончании полимеризации реакционная масса из полимеризатора поз. Л-120/1 поступала в аппарат поз. Л-604/2, в который в качестве стоппера подавали этанол и проводилась стабилизация полимера с помощью 7% раствора антиоксиданта Ирганокс 1520L. Выделение каучука из раствора осуществлялось путем водно-паровой дегазации при температуре, приближенной к 100 °С. После этого произведенная крошка каучука загружалась в машину выделения для последующего проведения процесса брикетирования.

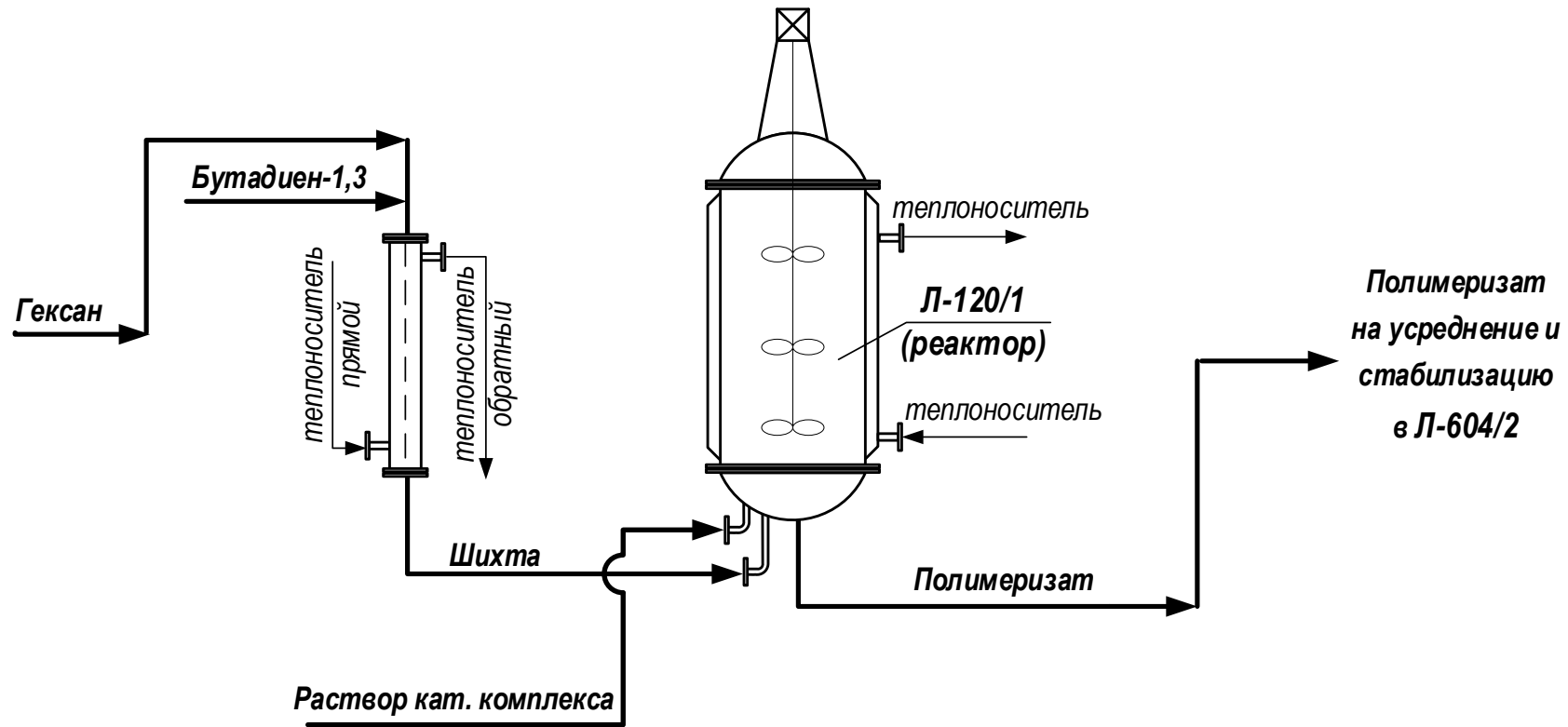


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема полимеризации бутадиена-1,3 в гексановом растворителе в условиях опытно-промышленной площадки цеха №1121 (НТЦ)



### **2.3 Маслонаполнение образцов цис-1,4-полибутадиена**

Для проведения маслонаполнения готовились растворы СКДН следующим образом: каучук массой 300 г разрезался на части размером  $5 \times 1$  мм, переносился в оцинкованную емкость, после добавлялся циклогексан в количестве 4 л. С целью облегчения растворения полимера перемешивание массы проводилось на лабораторном шейкере при частоте оборотов  $90 \div 150$  об/мин до получения равномерного раствора каучука в течение 6 суток. Далее в раствор полимера вводилось расчетное количество масла и перемешивалось до его равномерного распределения. После чего проводилась дегазация раствора полимера и сушка образца с помощью двухвалковых вальцев с температурой валков  $95$  °С в соответствии с МВИ 1623.

### **2.4 Описание методик по изучению структуры и свойств каучука**

#### **2.4.1. Определение микроструктуры образцов бутадиенового каучука методом ИК-спектроскопии**

Микроструктура полученных каучуков исследовалась на спектрометре «Spectrum 100» фирмы Perkin Elmer с применением приставки НПВО в диапазоне волновых чисел  $4000 \div 400$  см<sup>-1</sup> в соответствии с ISO 21561/2.

#### **2.4.2 Определение молекулярных характеристик с помощью гель-проникающей хроматографии**

С целью определения молекулярно-массового распределения исследуемых образцов цис-1,4-полибутадиена применялся метод ГПХ.

Исследование молекулярных параметров осуществлялось на хроматографе «Alliance GPCV 2000» фирмы «Waters», который оснащен рефрактометрическим детектором. Для разделения применены 3 колонки с диапазоном разделения молекулярных масс  $100 \div 10 \cdot 10^6$  г/моль. Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам. Калибровочная кривая – универсальная. В качестве растворителя применялся толуол.

### 2.4.3 Исследование образцов нефтяных масел Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE) в растворителе $\text{CDCl}_3$ по данным $^{13}\text{C}$ ЯМР спектроскопии высокого разрешения

Эксперименты ядерного магнитного резонанса проводились на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III HD-700. Исследуемые образцы масел Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE) были разбавлены дейтерированным хлороформом  $\text{CDCl}_3$ . Объемная доля масла в растворе составляла  $25 \div 30\%$ . Внутренняя стабилизация магнитного поля проводилась по резонансной линии сигнала дейтерия растворителя. При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовались  $90^\circ$ -ые импульсы с широкополосной развязкой от протонов (импульсная программа «zgif» в программном пакете «TopSpin»); задержки между импульсами составляла 9 с (время накопления 2,3 с); ширина спектра была равной 220,0 м.д. (миллионных долей); число накоплений – 1000. Перед преобразованием Фурье применялся экспоненциальный цифровой фильтр с константой, равной 10 Гц. Измерения проводились при комнатной температуре. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  были проинтегрированы после коррекции базовой линии, и для каждого расчета было взято среднее значение минимум трех значений интегрирования. Относительное стандартное отклонение результатов ручного интегрирования не превышало 3%.

В экспериментах ЯМР  $^{13}\text{C}$  АРТ (Attached Proton Test) использованы специальные манипуляции с импульсной последовательностью радиочастотного поля, которым облучается исследуемый образец. Таким образом, явилась возможность определить множественности С-Н в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и получить информацию обо всех видах углерода в рамках одного эксперимента. В основе эксперимента ЯМР  $^{13}\text{C}$  АРТ лежит явление зависимости спиновых векторов после начального возбуждающего импульса от количества атомов водорода, связанных с атомом углерода (С, СН,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ). Поэтому спиновые векторы после начального импульса эволюционируют по-разному. Если задержка во времени в последовательности импульсов установлена на обратное значение гетероядерной константы связи С-Н ( $1/J_{\text{CH}}$ ), спиновые векторы углеводородных групп СН и  $\text{CH}_3$  будут иметь противоположные фазы по сравнению с С и  $\text{CH}_2$ . Поэтому фазы пиков

СН и СН<sub>3</sub> групп углеродов будут отличаться от фазы пиков С и СН<sub>2</sub> групп на 180° в спектре ЯМР <sup>13</sup>С АРТ.

#### 2.4.4 Определение вязкости и релаксации напряжения

Вязкость по Муни и релаксация напряжения определялись на вискозиметре «MV 2000» производства компании «Alpha Technologies» по ГОСТ Р 54552 при температуре 100 °С.

#### 2.4.5 Определение реометрических параметров резиновых смесей, а также физико-механических показателей резин на их основе

Приготовление резиновых смесей с использованием маслonaполненных образцов осуществлялось согласно рецептурам ASTM D3484 и типовой рецептуре протектора с применением аттестованных контрольных ингредиентов.

Процесс резиносмешения осуществлялся в две стадии: на первой стадии смешение ингредиентов проводилось при помощи роторного резиносмесителя фирмы «Brabender 350E» при температуре загрузки компонентов 60°С и скорости вращения – 50 об/мин в течение 6 минут, вторая стадия состояла из введения вулканизирующих агентов на двухвалковых вальцах производства компании «SCAMEX» при температуре поверхности валков 40±5 °С. Состав резиновых смесей представлен в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Рецептура приготовления резиновых смесей с применением маслonaполненного СКДН на основе ASTM D 3484

Наименование ингредиентов	На 100 м.ч. каучука
I стадия: смешение в лабораторном резиносмесителе «Brabender 350E»	
Каучук	100,0
Стеариновая кислота	2,0
Цинковые белила	3,0
Тех. углерод П-324	60,0
Итого	165
II стадия: смешение на лабораторных вальцах «SCAMEX М 88/150»	
TBBS	0,9
Сера	1,5

Таблица 2.3 – Рецептuru изготовления резиновых смесей на основе типовой рецептуры протектора грузовых шин

Наименование ингредиентов	На 100 масс. ч. каучука
I стадия: смешение в лабораторном резиносмесителе «Brabender 350E»	
СКИ-3	55
СКДН	45
Тех. углерод N330	50
Норман-346	8
Стеариновая кислота	2
Оксид цинка	3
ПЭГ	2,5
IPPD	2
II стадия: смешение на вальцах «SCAMEX»	
TBBS	1,0
Сера	1,5

Реометрические характеристики исследовались на приборе «MDR 2000» компании «Alpha Technologies» по ASTM D5289 при 150 °C в течение 30 мин и амплитуде деформации 0,5°.

Вулканизация полученных резиновых смесей осуществлялась в прессе «LAP-100» компании «Joos».

Тангенс угла потерь определялся на приборе «RPA 2000» компании «Alpha Technologies» согласно ASTM D6601. Параметр  $\text{tg}\delta$  при 60 °C использовался для оценки гистерезисных потерь вулканизатов.

Прочностные показатели вулканизатов определялись согласно ГОСТ 270.

Истираемость определялась на приборе «Bareiss». Испытание производилось путем зажима испытательного образца в держателе образца и его автоматического истирания в соответствии со стандартами (ГОСТ 23509, ISO 4649, ASTM D5963).

Теплообразование по Гудрич определялась на приборе «Флексометр RH-2000N», предназначенном для испытания резин различных марок на динамическую выносливость, внутреннее теплообразование при многократном циклическом сжатии. Образцы для проведения испытаний изготавливались вулканизацией в пресс-форме из резиновой смеси, приготовленной в соответствии с режимом

смещения и имели цилиндрическую форму диаметром  $17,8 \pm 0,2$  мм и высотой  $25,0 \pm 0,25$  мм в соответствии с ГОСТ 20418.

Измерение показателя сопротивления раздиру осуществлялось по ГОСТ 262.

Показатель эластичности по отскоку определялся на приборе Шоба согласно ГОСТ 27110.

Показатель твердости по Шору А – в соответствии с ГОСТ 263.

## **2.5 Определение кинетики набухания каучуков**

Исследование кинетики набухания каучуков в различных маслах проводилось следующим образом. Для этого были подготовлены образцы одинаковой массы и формы, после чего были погружены в масла.

Степень набухания опытных образцов каучука в различных маслах рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{m_n - m_{исх}}{m_n} \times 100\% \quad (1)$$

где  $m_n$  – масса каучука с маслом после набухания, г;

$m_{исх}$  – масса исходного образца, г.

По данным, полученным в ходе определения степени набухания, построены кинетические кривые набухания.

## **2.6 Проведение экстракции масла из каучука**

Для проведения экстракции масел из каучука использовалась круглодонная колба со спирто-толуольным раствором (25% об. толуола, 75 % об. спирта), в которую помещалась расчетная навеска маслonaполненного каучука. После чего на колбу ставился воздушный холодильник после чего совместно устанавливались на колбогрейку. Экстрагирование проводилось в течение 1 ч. После этого, экстрагированный каучук помещался на чашку Петри и сушился в вакуумном шкафу при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов. Высушенные образцы передавались на определение ИК-спектра.

## **2.7 Исследование плотности вулканизационной сетки**

Метод основан на ограниченном характере набухания сетчатого полимера (резины) при контакте с низкомолекулярным растворителем вследствие наличия поперечных химических связей. При этом условию равновесия (моменту

равновесного набухания) соответствует состояние трехмерной сетки, описываемое уравнением Флори-Ренера.

Для выполнения измерений из центральной части резиновой пластины вырезались образцы (по два образца одной пробы) прямоугольной формы размерами  $20 \times 10 \times 2$  мм. Затем образцы помещались в бюксы, предварительно пронумеровав их. В каждый бюкс добавлялось по  $15 \text{ см}^3$  растворителя (толуол). Бюксы закрывались крышками, после чего образцы набухали при комнатной температуре. Измерения набухания образцов проводились через равные промежутки времени (каждые 24 часа). Для этого каждый из образцов поочередно пинцетом вынимался из бюкса, промачивался фильтровальной бумагой, отмечалось время по секундомеру 30 секунд. По истечении указанного времени образец помещался в высушенный при температуре  $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$  и взвешенный с точностью до четвертого десятичного знака бюкс, закрывалась крышка. Бюкс с образцом взвешивался на аналитических весах. Процесс набухания считался завершенным, когда разность между двумя последними взвешиваниями составляла не более  $0,0003 \text{ г}$ .

Масса набухшего образца ( $m_n$ ) определялась по разности результатов взвешиваний бюкса (с крышкой) с образцом и предварительно взвешенного с точностью до четвертого десятичного знака пустого бюкса (с крышкой). Результат взвешивания в граммах записывался с точностью до четвертого десятичного разряда. Далее бюксы (без крышек) с набухшими образцами резины помещались в сушильный шкаф и сушились при температуре  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Затем бюксы с образцами закрывались крышками, помещались в эксикатор для охлаждения на 20 минут и взвешивались с той же точностью. Высушивание продолжалось с периодичностью 1 ч., образцы охлаждались и взвешивались согласно указанным выше условиям до достижения разности между двумя последовательными взвешиваниями одной пробы не более  $0,002 \text{ г}$ . Масса ( $m_0$ ) (после набухания и сушки) определялась по разности результатов взвешиваний, аналогично  $m_n$ .

Степень набухания ( $\alpha$ , % мас.) определялась по формуле:

$$\alpha = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $m_0$  - масса образца после набухания и сушки, г;

$m_n$  - масса образца после набухания, г.

Доля эластомера в набухшем образце ( $\varphi$ ) определялась по формуле:

$$\varphi = \left(1 + \alpha \frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{-1} \quad (3)$$

где  $\rho_1$  - плотность эластомера, г/см<sup>3</sup>, (для СКД  $\rho=0,91$  г/см<sup>3</sup>);

$\rho_2$  - плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>, (для толуола  $\rho=0,86$ ) [167].

Результат измерения округлялся до третьего десятичного знака.

Если величина  $\varphi$  характерна для ненаполненного вулканизата, то для наполненного ее пересчитывали с поправкой на наполнитель (технический углерод) предполагая, что наполнитель не набухает, ( $\varphi_0$ ) по уравнению Каннина и Рассела:

$$\varphi_0 = \varphi \cdot (\alpha \cdot e^{-z} + b) \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, характеризующие систему (для технического углерода типа НАФ  $a=0,56$ ,  $b=0,44$  [168].

$z$  – массовая доля наполнителя в вулканизате (определялось из рецептуры; для СКД приняли  $z=0,29$ ). Полученное значение  $\varphi_0$  использовалось в уравнении Флори-Ренера вместо  $\varphi$ .

Молекулярная масса отрезка макроцепи между соседними узлами сшивки вулканизатов ( $M_c$ , г/моль) рассчитывалась по уравнению Флори-Ренера:

$$M_c = - \frac{\rho_1 \cdot V_0 \cdot \left(\varphi_0^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{2}{f}\right) \cdot \varphi_0\right)}{\ln(1 - \varphi_0) + \varphi_0 + \chi \cdot \varphi_0^2} \quad (5)$$

где  $V_0$  – мольный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль (для толуола -107,0);

$f$  – функциональность цепей сетки (для серных вулканизатов  $f=4$ );

$\chi$  – параметр взаимодействия полимер-растворитель, вычислялся по формуле Крауса [251] [168]:

$$\chi = 0,37 + 0,52 \cdot \varphi_0 \quad (6)$$

Результат измерения молекулярной массы округлялся до целого числа.

Концентрация отрезков молекулярных цепей в вулканизате (моль/см<sup>3</sup>) рассчитывалась по формуле:

$$N_c = \frac{\rho}{M_c} \quad (7)$$

где  $\rho$  – плотность каучука (для СКД  $\rho=0,91$  г/см<sup>3</sup>)

$M_c$  – молекулярная масса отрезка макроцепи между соседними узлами сшивки, г/моль.



### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс полимеризации диенов в присутствии каталитических комплексов на основе лантаноидных соединений вызывает закономерный интерес, обусловленный активностью систем и высокой стереорегулярностью получаемых полимеров. В последнее время отмечается постепенное повышение доли каучуков, полученных на основе «неодимовых» катализаторов. Производство упомянутых каучуков представляет собой интерес, однако требует проведения различных исследований с целью дальнейшего улучшения потребительских свойств получаемой продукции. К числу подобных актуальных разработок можно отнести получение неодимовых полимеров, наполненных маслами различных марок.

#### **3.1 Проведение синтезов по получению высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена**

Получение «неодимового» СКД осуществлено на лабораторной и пилотной установках методом ионно-координационной полимеризации в среде нефраса, периодическим способом. В качестве каталитического комплекса использована тройная система: неodeканоат неодима – диизобутилалюминийгидрид – этилалюминийсесквихлорид. Процесс получения каучука с требуемым комплексом свойств проходил путем варьирования следующих технологических параметров процесса полимеризации: температуры и времени полимеризации, дозировки катализатора, содержания мономера в гексане / нефрасе.

#### **3.2 Исследование влияния идентичных дозировок масел нефтяного и растительного происхождения**

С целью выяснения величины исходной вязкости каучука, необходимой для проведения дальнейших исследований, проведена экстракция масла у промышленного импортного маслonaполненного аналога. В результате вязкость после экстрагирования составила ~ 80 ед. Муни.

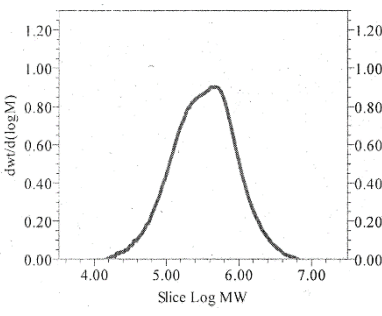
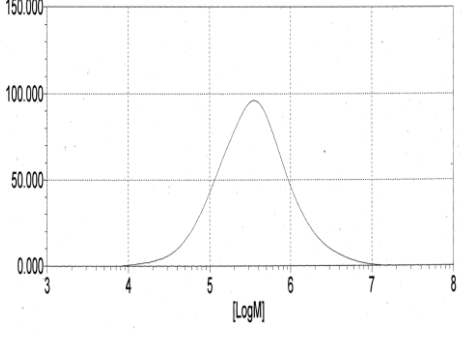
На основании полученных данных синтезированы опытные образцы высокомолекулярного цис-1,4-полибутадиена с вязкостью, приближенной к ненаполненному зарубежному аналогу [169]. Основные параметры процесса полимеризации приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технологические параметры процесса полимеризации

Концентрация мономера, % мас.	11,7	
Мольное соотношение Бутадиен-1,3/Nd, моль/моль	15000	
Температура шихты, °С	60	
Время синтеза, мин	60	
Конверсия мономера, %	10 мин	77
	60 мин	95

Характеристики исходного опытного (до маслonaполнения) и импортного образцов каучука приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства исходных опытных СКДН, а также импортного каучука

Показатели	Импортный аналог (после экстрагирования)	Опытный СКДН
Вязкость базового полимера по Муни, усл. ед./ Эластическое восстановление, усл. ед.	79,8/9,0	79,5÷83,5/4,1÷4,5
<b>Микроструктура</b>		
цис-1,4, % мас.	96,1	97,5
транс-1,4, % мас.	3,2	1,8
1,2-зв., % мас.	0,7	0,7
<b>Молекулярно-массовое распределение</b>		
$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	202	212
$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	524	634
$M_z \times 10^{-3}$ , г/моль	1180	1967
$M_w/M_n$	<b>2,60</b>	<b>2,99</b>
<b>Количество фракций в образце</b>		
1 млн., %	12,4	14,0
500 тыс. – 1 млн., %	22,4	20,0
100 тыс. – 500 тыс., %	53,4	54,4
100 тыс., %	11,8	11,6
Вид кривых ММР		

В качестве мягчителей использованы нефтяные масла торговых марок «Norman 346» (TDAE), «Norman 132» (MES), «Norman 239» (NLP), «Norman 583» (TRAЕ), а также масла растительного происхождения, такие как Phytonorman 212 и Phytonorman 213 производства АО ПО «Оргхим». Основные физико-химические показатели перечисленных масел представлены в пункте 7 подраздела 2.1. Для проведения маслonaполнения опытные образцы полибутадиена растворяли в гексановом растворителе и вводили масла в количестве, идентичном импортному аналогу (27,3%).

Далее с целью дополнительного исследования структуры экстрагированного образца зарубежного неодимового СКДН проведен расчет площади под кривой релаксации в сравнении с линейными СКДН различной вязкости по Муни. В результате отмечено, что импортный образец имеет разветвленную структуру, в то время, как опытный СКДН является линейным (Рисунок 3.1).

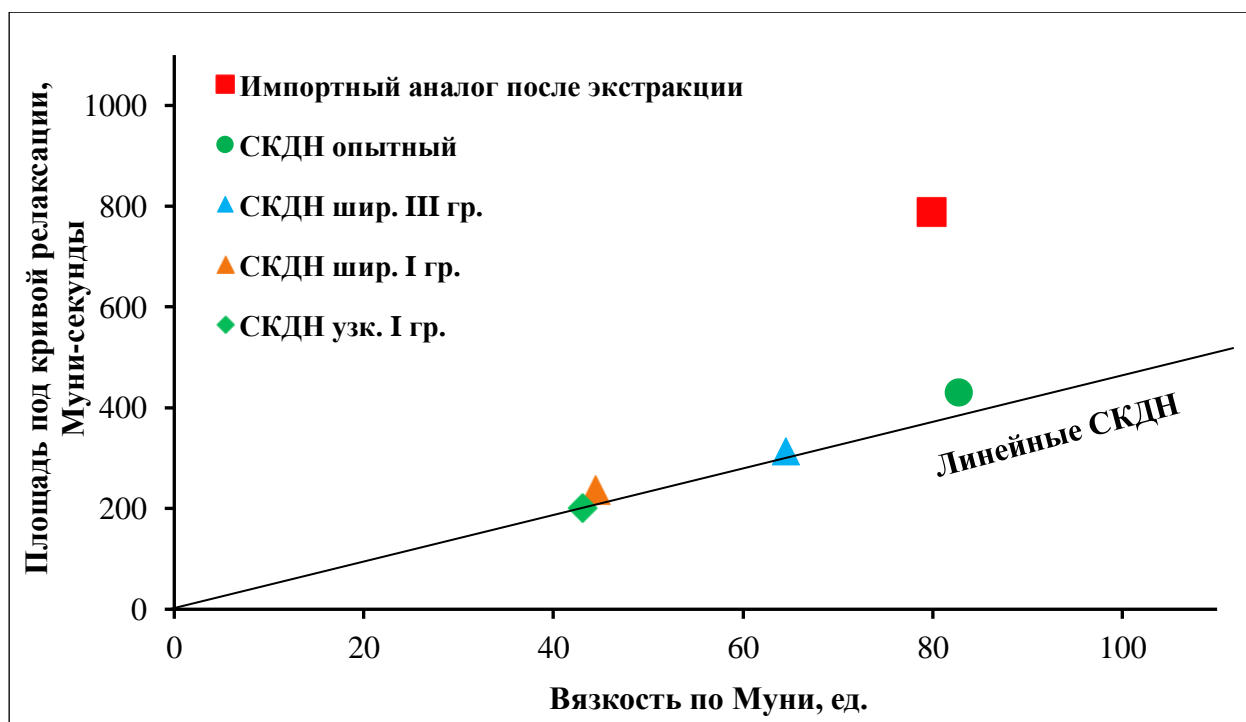


Рисунок 3.1 – Зависимость площади кривой релаксации от величины вязкости по Муни исследуемых каучуков

После этого на основе полученных маслonaполненных образцов осуществлено приготовление резиновых смесей согласно ASTM D 3484 (формула 2, метод В) (Таблица 2.2).

В ходе изучения вязкости резиновой смеси (Таблица 3.3) наблюдался идентичный уровень данного показателя для опытных образцов СКДН, наполненных маслами нефтяного происхождения. В случае с маслами растительного происхождения вязкость резиновой смеси образца с маслом Phytonorman 212 близка к импортному аналогу, в то время, как образец с Phytonorman 213 имел более низкое значение указанного показателя. Обращает на себя внимание специфичность влияния растительных масел, если пластифицирующая способность при введении в каучуки достаточно близка к нефтяным маслам, то в резиновых смесях снижение вязкости происходит более интенсивно.

Показатель «эффект Пейна» (Таблица 3.3) для резиновой смеси на основе каучука, наполненного маслом Phytonorman 213, имеет наименьший уровень относительно других образцов, что, вероятно, обусловлено более низкой вязкостью и, соответственно, пониженным значением эластической составляющей деформации резиновой смеси. Влияние на данный показатель оказывает и состав масел на основе растительного сырья, так для масла Phytonorman 212 значение эффекта Пейна в 2 раза выше, чем для резиновой смеси с Phytonorman 213. Повышенное значение наблюдается также для образца с маслом NLP. Для остальных резиновых смесей степень диспергирования наполнителя находится на сопоставимом уровне в сравнении с импортным образцом.

Стоит отметить, что содержание ароматических углеводов практически не влияет на реометрические свойства. Так, с повышением содержания ароматических углеводов в нефтяных маслах параметр  $M_L$  изменяется в пределах  $3,8 \div 3,9 \text{ dN}\cdot\text{m}$ . Максимальные крутящий момент  $M_H$  находится на уровне  $20,5 \div 19,6 \text{ dN}\cdot\text{m}$ , что косвенно характеризует идентичный уровень прочностных свойств вулканизатов.

Таблица 3.3 – Результаты испытаний образцов каучуков, наполненных различными маслами

Показатели	Импортный аналог с MES (27,3%)	СКДН + 27,3 % MES	СКДН + 27,3 % NLP	СКДН + 27,3 % TDAE	СКДН + 27,3 % TRAE	СКДН + 27,3 % Phytonorman 212	СКДН+ 27,3 % Phytonorman 213
<b>Исходные каучуки</b>							
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	79,8	82,7	80,5	83,5	82,6	79,5	79,5
<b>Маслонаполненные каучуки</b>							
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	36,0	35,5	38,1	36,6	38,7	29,1	30,7
<b>Свойства резиновых смесей</b>							
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	71,9	95,3	95,7	95,9	96,0	73,1	51,5
<b>Результаты испытаний на RPA 2000</b>							
Эффект Пейна, $\Delta G'_{1-50\%}$ , кПа	480	515	613	504	497	560	256
tg $\delta$ при 60°C	0,161	0,154	0,163	0,181	0,181	0,242	0,267
<b>Реометрические показатели MDR 2000 (при 160 °С в течение 30 мин)</b>							
$M_L$ , dN·m	3,5	3,8	3,8	3,9	3,9	2,9	1,9
$M_H$ , dN·m	19,7	20,5	20,0	19,8	19,6	15,5	11,4
$t_{S1}$ , мин	2,3	2,9	3,0	3,0	3,2	3,4	2,4
$t_{50}$ , мин	5,7	6,3	6,2	6,3	6,6	4,9	3,9
$t_{90}$ , мин	8,9	9,6	9,2	9,5	9,9	7,3	6,6
$R$ , мин <sup>-1</sup>	15,2	14,9	16,1	15,4	14,9	25,6	23,8
<b>Свойства вулканизатов (вулканизация при T=145 °С в течение 35 мин)</b>							
Условное напряжение при 100% / 300% растяжении, МПа	2,3/11,6	2,7/12,2	2,4/10,7	2,6/12,1	2,2/9,5	1,95/8,8	2,0/10,0
Условная прочность при разрыве, МПа	15,1	14,1	14,7	14,8	14,3	15,3	14,7
Относительное удлинение при разрыве, %	360	330	370	350	400	478	415
Твердость по Шору А, ед.	57	63	60	61	61	54	50
Эластичность по отскоку, %, при 23°C / 70 °С	47/52	48/52	48/54	47/52	48/50	35/37	32/34

Также было отмечено, что состав нефтяных масел не оказывает влияние на индукционный период и скорость вулканизации в главном периоде. Для образцов резин с растительными маслами наблюдается снижение  $M_H$  тем большее, чем более выражено снижение вязкости смесей. При этом образец с Phytonorman 213 имеет меньшие значения времени до начала вулканизации  $t_{s1}$ , которые находятся на уровне импортного образца. Также наблюдается увеличение скорости вулканизации резиновых смесей с маслами Phytonorman в главном периоде (Таблица 3.3).

На рисунке 3.2 отмечена зависимость условной прочности вулканизатов от типа масла, введенного в каучук. Данный показатель находится на сопоставимом уровне для всех образцов, включая вулканизаты с растительными маслами.

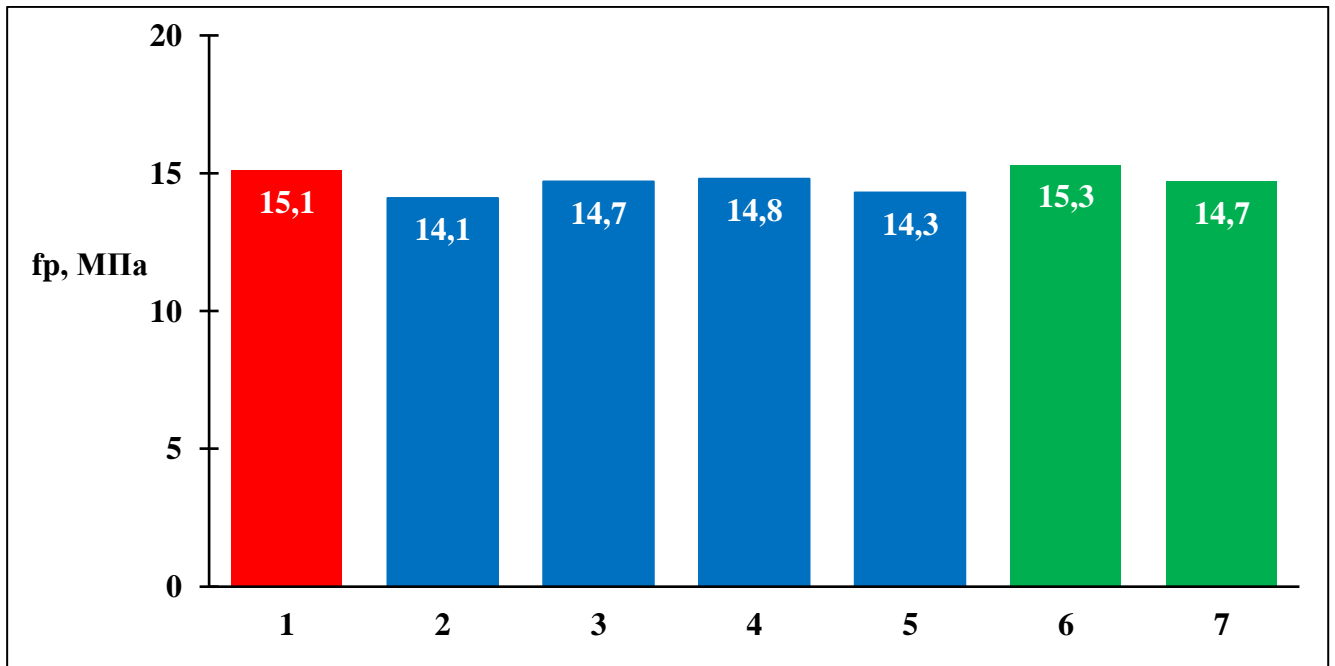


Рисунок 3.2 – Изменение условной прочности при разрыве в зависимости от различных типов масел, где 1 – импортный аналог, 2 – Norman 132 (MES), 3 – Norman 239 (NLP), 4 – Norman 346 (TDAE), 5 – Norman 583 (TRAЕ), 6 – Phytonorman 212, 7 – Phytonorman 213.

Для вулканизатов на основе каучуков, наполненных маслами нефтяного происхождения, тип масла и характеристики базового полимера не приводят к значительному изменению относительного удлинения (Рисунок 3.3), для которого наблюдаются близкие значения (330÷400 %).

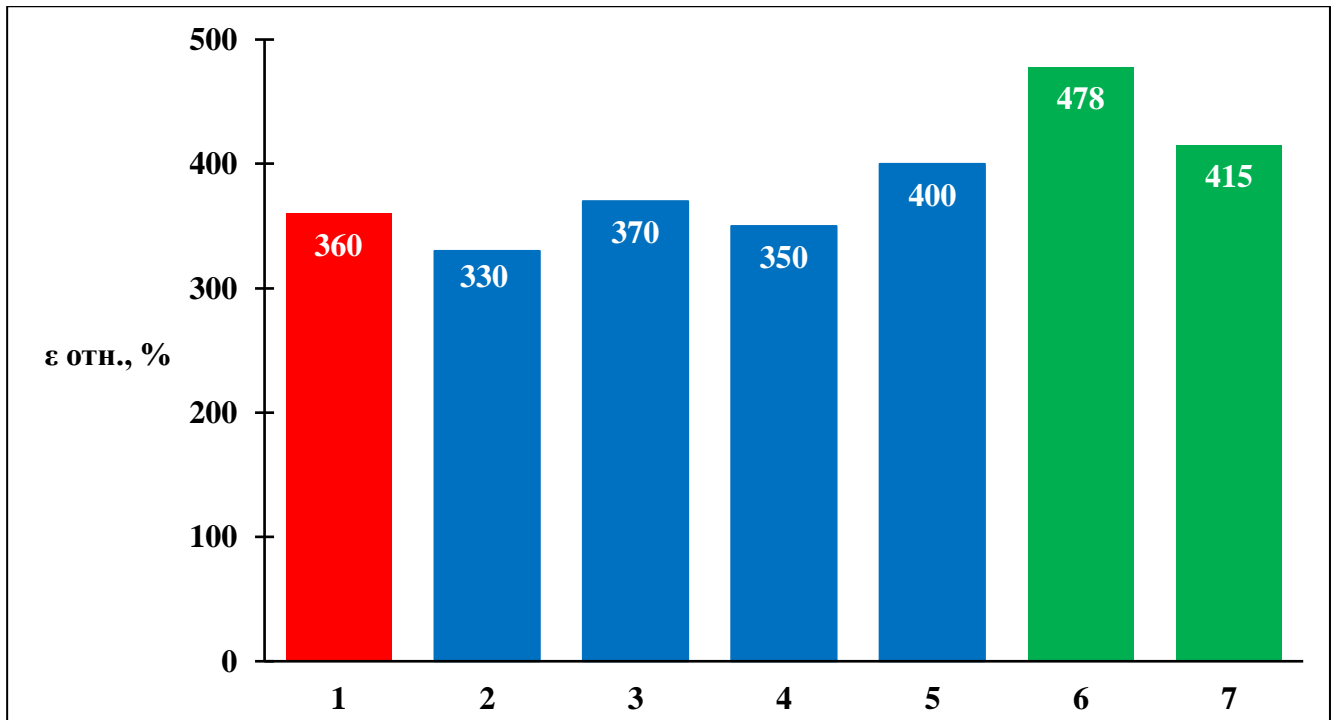


Рисунок 3.3 – Изменение относительного удлинения при разрыве в зависимости от различных типов масел, где 1 – импортный аналог, 2 – Norman 132 (MES), 3 – Norman 239 (NLP), 4 – Norman 346 (TDAE), 5 – Norman 583 (TRAE), 6 – Phytonorman 212, 7 – Phytonorman 213.

По данным, представленным на графике видно, что при наполнении маслами растительного происхождения вулканизаты характеризуются более высокими значениями относительного удлинения, в том числе и по сравнению с зарубежным образцом, что, вероятно, объясняется большей подвижностью макромолекул при деформировании.

При исследовании показателя твердости по Шору А (Рисунок 3.4) установлено, что образцы с нефтяными маслами характеризуются твердостью в интервале 60÷63 усл. ед., что несколько превышает значения для вулканизатов на основе импортного образца. В то же время вулканизаты на основе каучуков с маслами растительного происхождения обладают твердостью на уровне 54÷50 усл. ед.

При анализе значений  $\text{tg}\delta$  при 60°C (Рисунок 3.5) для образцов с маслами нефтяного происхождения выявлена тенденция к увеличению гистерезисных потерь для образцов, содержащих высокоароматические масла (TDAE и TRAE).

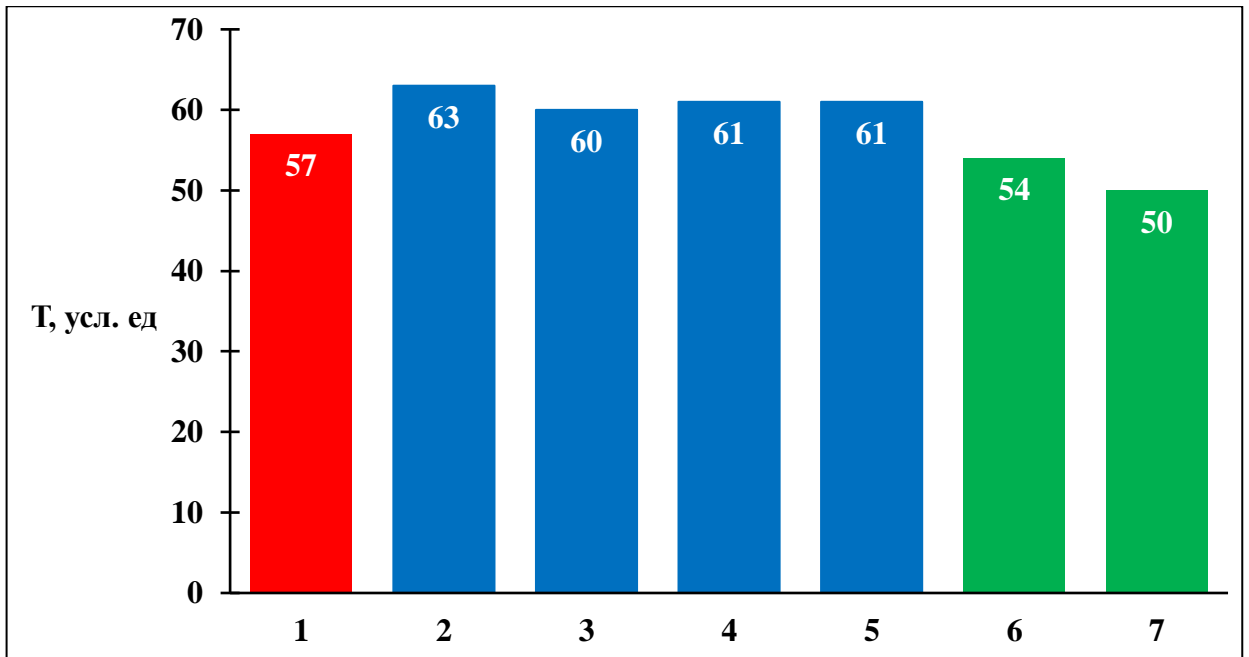


Рисунок 3.4 – Изменение твердости по Шору А в зависимости от различных типов масел, где 1 – импортный аналог, 2 – Norman 132 (MES), 3 – Norman 239 (NLP), 4 – Norman 346 (TDAE), 5 – Norman 583 (TRAE), 6 – Phytonorman 212, 7 – Phytonorman 213.

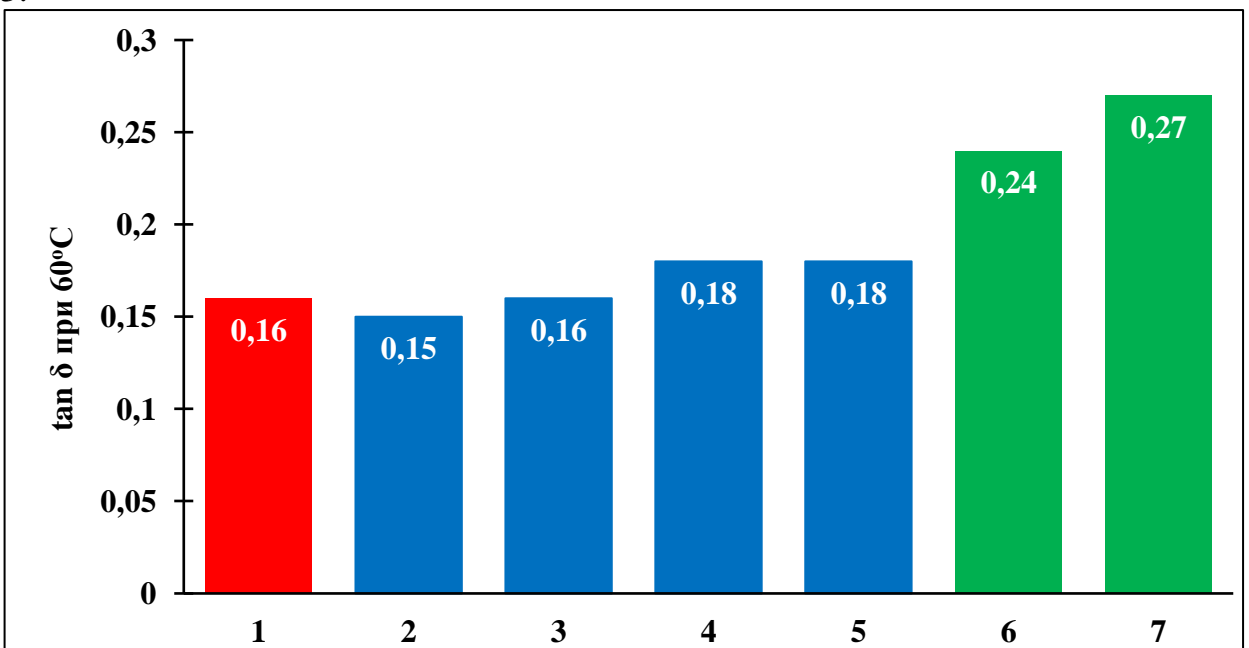


Рисунок 3.5– Изменение показателя  $\tan \delta$  в зависимости от различных типов масел, где 1 – импортный аналог, 2 – Norman 132 (MES), 3 – Norman 239 (NLP), 4 – Norman 346 (TDAE), 5 – Norman 583 (TRAE), 6 – Phytonorman 212, 7 – Phytonorman 213.

В то же время видно, что при добавлении масел растительного происхождения Phytonorman 212 и 213 вулканизаты характеризуются существенно более высокими значениями тангенса угла механических потерь.



При рассмотрении эластичности по отскоку (Таблица 3.2) для опытных резин на основе каучуков, наполненных нефтяными маслами, отмечены близкие значения в сравнении с импортным образцом, а также значительное снижение данного параметра для вулканизатов на основе полимеров с маслами растительного происхождения Phytonorman 212 и Phytonorman 213. Данные, полученные в ходе измерения эластичности по отскоку имеют отличную корреляцию со значениями  $\text{tg}\delta$ , т.е. для снижения потерь на качение резин на основе СКДН предпочтительно использовать нефтяные масла с более низким содержанием ароматических углеводородов.

Таким образом, исследование резиновых смесей и вулканизатов на основе опытных каучуков СКДН с различными маслами показало, что ароматические углеводороды в составе нефтяных масел незначительно влияют на реометрические свойства, при этом прочностные показатели находятся на идентичном уровне.

Резины на основе образцов, наполненных нефтяными маслами, несколько уступают импортному аналогу по показателю «прочность при разрыве», при этом наблюдается улучшение гистерезисных свойств при использовании масел с меньшим содержанием ароматических углеводородов.

Из результатов испытаний растительных масел следует, что они существенно влияют на вязкость резиновых смесей и вулканизационные свойства. При этом прочность резин находится на уровне импортного аналога, однако вулканизаты существенно уступают по гистерезисным показателям и имеют меньшую твердость.

Таким образом, по совокупности результатов исследуемых показателей отмечено, что среди представленных масел оптимальными для наполнения являются масла MES и TDAE. В связи с чем принято решение о проведении дальнейших экспериментов по наполнению указанными нефтяными маслами высокомолекулярного «неодимового» полибутадиена в различном диапазоне дозировок.

### 3.3 Влияние различных дозировок нефтяных масел MES и TDAE

В ходе следующей серии экспериментов с целью проведения наиболее подробного исследования по влиянию различных дозировок масел, были наработаны образцы каучука с вязкостью по Муни 98 ед [170]. Основные параметры процесса полимеризации приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Технологические параметры процесса полимеризации

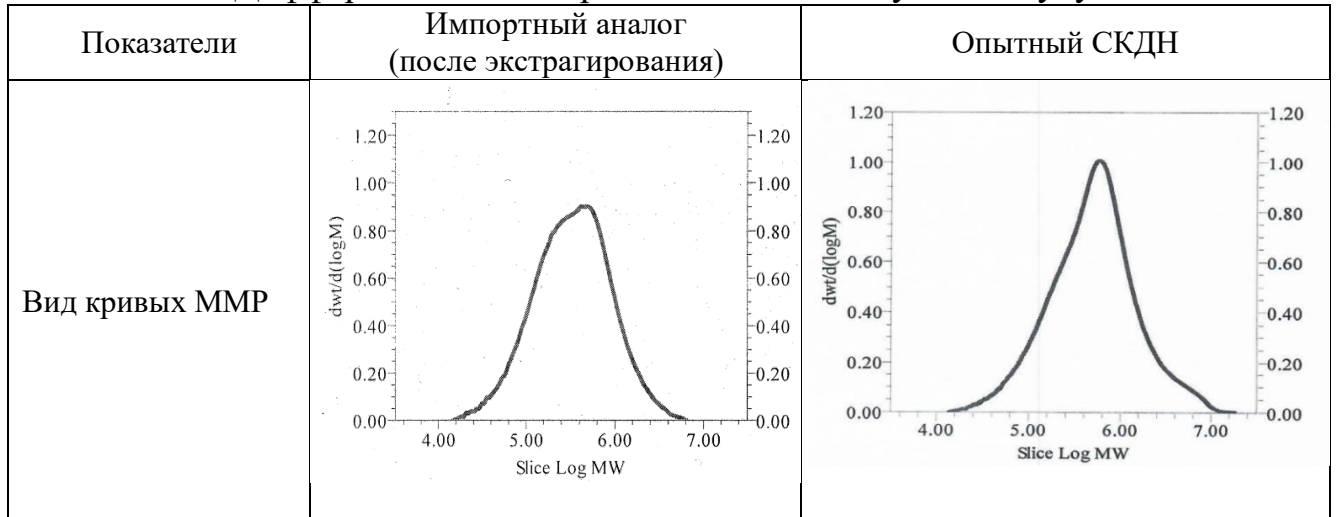
Концентрация мономера, % мас.		15,5
Мольное соотношение Бутадиен-1,3/Nd, моль/моль		24000
Температура шихты, °С		60
Время синтеза, мин		90
Конверсия мономера, %	10 мин	59
	60 мин	81
	90 мин	86

Характеристики опытного (до маслonaполнения) и импортного образцов каучука приведены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Свойства исходного опытного СКДН, а также импортного каучука

Показатели	Импортный аналог (после экстрагирования)	Опытный СКДН
1	2	3
Вязкость базового полимера по Муни, усл. ед./ Эластическое восстановление, усл. ед.	79,8/9,0	98,0/6,5
Микроструктура		
цис-1,4, % мас.	96,1	97,3
транс-1,4, % мас.	3,2	1,9
1,2-зв., % мас.	0,7	0,8
Молекулярно-массовое распределение		
$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	202	276
$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	524	899
$M_z \times 10^{-3}$ , г/моль	1180	2723
$M_w/M_n$	<b>2,60</b>	<b>3,26</b>
Количество фракций в образце		
1 млн., %	12,4	23,7
500 тыс. – 1 млн., %	22,4	27,7
100 тыс. – 500 тыс., %	53,4	41,4
100 тыс., %	11,8	7,2

Таблица 3.6 – Дифференциальные кривые ММР исследуемых каучуков



Для проведения исследований использованы ранее выбранные нефтяные масла торговых марок «Norman 346» (TDAE) и «Norman 132» (MES). Образцы «неодимового» цис-1,4-полибутадиена, синтезированные на лабораторной установке, растворяли в гексановом растворителе, диапазон дозировок масел составил от 15 до 40% мас. с шагом 5% мас.

После этого на основе полученных маслonaполненных образцов осуществлено приготовление резиновых смесей согласно ASTM D 3484 (формула 2, метод В) (Таблица 2.2).

В ходе измерения пласто-эластических свойств отмечена линейная зависимость между вязкостью резиновой смеси на их основе и содержания масел MES и TDAE в каучуке. В то же время значения указанного параметра сопоставимы при обоих вариантах наполнения. Импортный аналог, наполненный маслом MES, в отличие от опытных образцов с аналогичной дозировкой масла (27,3 % мас.) характеризуется более низкой вязкостью резиновой смеси, что, связано с различными молекулярными характеристиками исходной каучуков.

При наполнении каучука маслом в интервале 15÷30 % мас., эффект Пейна характеризуется значениями 573÷511 кПа, при содержании масла 35÷40% мас. уровень указанного показателя снижается до 435÷441 кПа (Рисунок 3.6). Очевидно, что на его величину влияет как степень смешения ингредиентов, так и снижение вязкости резиновой смеси с увеличением дозировки пластификатора.

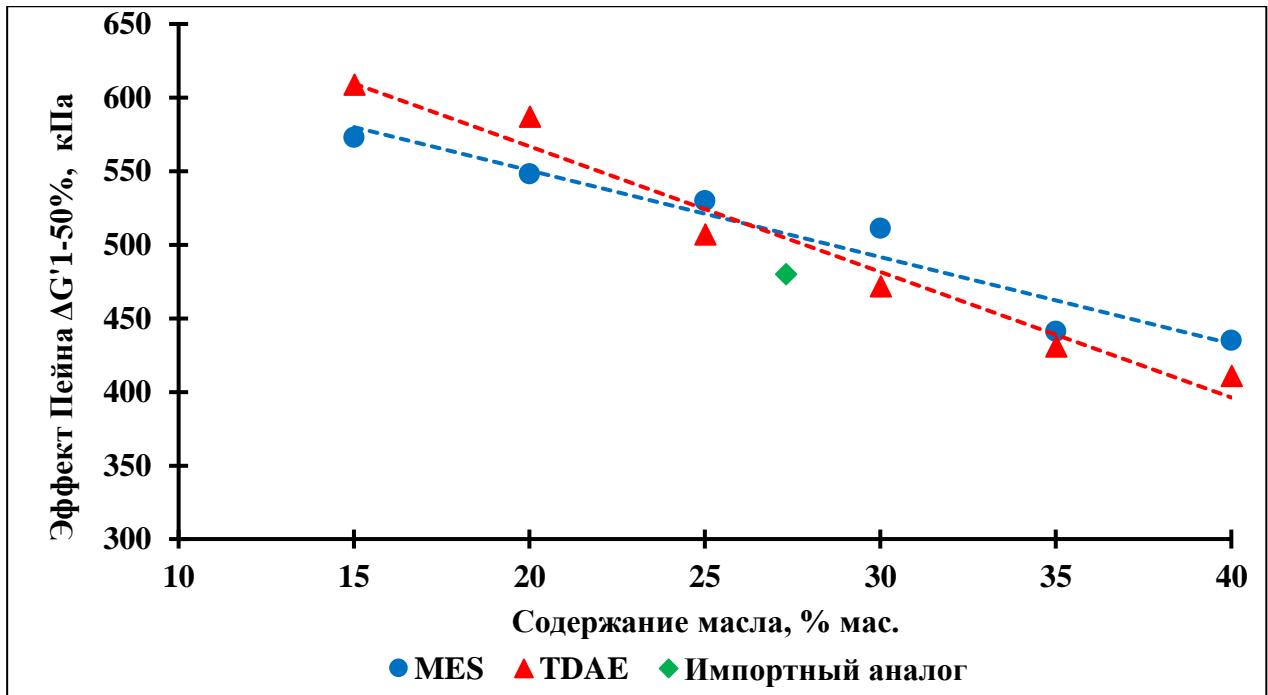


Рисунок 3.6 – Степень диспергирования наполнителя в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

Важными показателями, характеризующими процесс вулканизации резиновых смесей, являются минимальный ( $M_L$ ) и максимальный ( $M_H$ ) крутящие моменты. Так, зависимость  $M_L$  и  $M_H$  от содержания масла в полимере имеет линейный характер (Таблицы 3.7, 3.8). Аналогичные зависимости наблюдаются и для такого кинетического параметра процесса вулканизации, как  $t_{s1}$ , который характеризует время начала подвулканизации. Следует отметить, что резиновые смеси при наполнении исследуемыми маслами TDAE и MES характеризуются сопоставимыми значениями реометрических показателей при одинаковом содержании масел.

Таблица 3.7 – Результаты испытаний образцов СКДН, наполненных маслом MES

Показатели	Импортный аналог с MES (27, 3 %)	СКДН + 15 % мас. MES	СКДН + 20 % мас. MES	СКДН + 25 % мас. MES	СКДН + 30 % мас. масла MES	СКДН + 35 % мас. масла MES	СКДН + 40 % мас. масла MES
Вязкость по Муни каучука ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	36,0	66,0	57,5	50,0	39,6	34,9	27,4
<b>Свойства резиновых смесей</b>							
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	79,2	138,7	127,5	112,0	97,4	80,2	69,3
<b>Результаты испытаний на RPA 2000</b>							
Эффект Пейна, $\Delta G'_{1-50\%}$ , кПа	480	573	548	530	511	441	435
tg $\delta$ при 60°С	0,161	0,140	0,145	0,149	0,160	0,155	0,163
<b>Реометрические показатели MDR 2000 (при 160 °С в течение 30 мин)</b>							
M <sub>L</sub> , dN·m	3,5	6,4	5,8	5,1	4,7	3,7	3,3
M <sub>H</sub> , dN·m	19,7	23,0	21,5	19,4	17,8	15,6	13,8
t <sub>S1</sub> , мин	2,3	2,0	2,4	2,8	3,4	3,6	4,1
t <sub>50</sub> , мин	5,7	6,2	6,2	6,2	6,5	6,7	6,6
t <sub>90</sub> , мин	8,9	9,3	9,3	9,3	10	10,3	10,3
<b>Свойства вулканизатов (вулканизация при T=145°С в течение 35 мин)</b>							
Модуль упругости при 100% растяжении	2,3	3,0	3,1	2,8	2,7	2,2	2,0
Условная прочность при разрыве, МПа	14,3	12,4	10,9	11,0	9,7	10,3	8,6
Относительное удлинение при разрыве, %	340	260	240	260	250	290	280
Твердость по Шору А, ед.	59	63	61	61	60	58	55
Эластичность по отскоку, %*, при 23 °С / 70 °С	46/52	52/56	48/52	48/50	46/51	43/50	42/47

Таблица 3.8 – Результаты испытаний образцов СКДН, наполненных маслом TDAE

Показатели	Импортный аналог с MES (27, 3 %)	СКДН + 15 % мас. TDAE	СКДН + 20 % мас. TDAE	СКДН + 25 % мас. TDAE	СКДН + 30 % мас. TDAE	СКДН + 35 % мас. TDAE	СКДН + 40 % мас. TDAE
Вязкость по Муни каучука ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	36,0	70,5	58,1	51,0	43,5	35,1	29,6
<b>Свойства резиновых смесей</b>							
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	79,2	138,7	125,5	110,7	96,7	82,8	71,1
<b>Результаты испытаний на RPA 2000</b>							
Эффект Пейна, $\Delta G'_{1-50\%}$ , кПа	480	609	587	507	472	431	411
tgδ при 60°С	0,161	0,149	0,151	0,152	0,144	0,149	0,162
<b>Реометрические показатели MDR 2000 (при 160 °С в течение 30 мин)</b>							
M <sub>L</sub> , dN·m	3,5	6,5	5,7	6,5	4,4	3,8	3,2
M <sub>H</sub> , dN·m	19,7	22,9	21,0	22,9	17,3	15,2	13,9
t <sub>S1</sub> , мин	2,3	2,0	2,4	2,0	3,4	3,9	4,0
t <sub>50</sub> , мин	5,7	5,9	6,0	5,9	5,9	5,9	5,9
t <sub>90</sub> , мин	8,9	9,2	8,9	9,3	8,8	9,0	9,2
<b>Свойства вулканизатов (вулканизация при T=145 °С в течение 35 мин)</b>							
Модуль упругости при 100% растяжении	2,3	3,0	2,4	2,5	2,6	2,4	1,8
Условная прочность при разрыве, МПа	14,3	13,7	12,5	13,2	10,5	10,5	9,6
Относительное удлинение при разрыве, %	340	300	320	330	300	290	260
Твердость по Шору А, ед.	59	65	63	61	60	57	53
Эластичность по отскоку, %, при 23°С / 70 °С	46/52	48/50	48/50	46/52	48/52	43/50	39/46

Анализ прочности при разрыве показал, что вулканизаты, полученные на основе образцов полибутадиена, наполненных маслом TDAE, во всем интервале дозировок обладают более высокой прочностью, в сравнении с образцами с MES. Наибольшей прочностью характеризуются вулканизаты на основе образцов с минимальным содержанием масел (15 % мас.), 12,4 и 13,7 МПа для образцов вулканизатов наполненных маслами MES и TDAE соответственно (Рисунок 3.7).

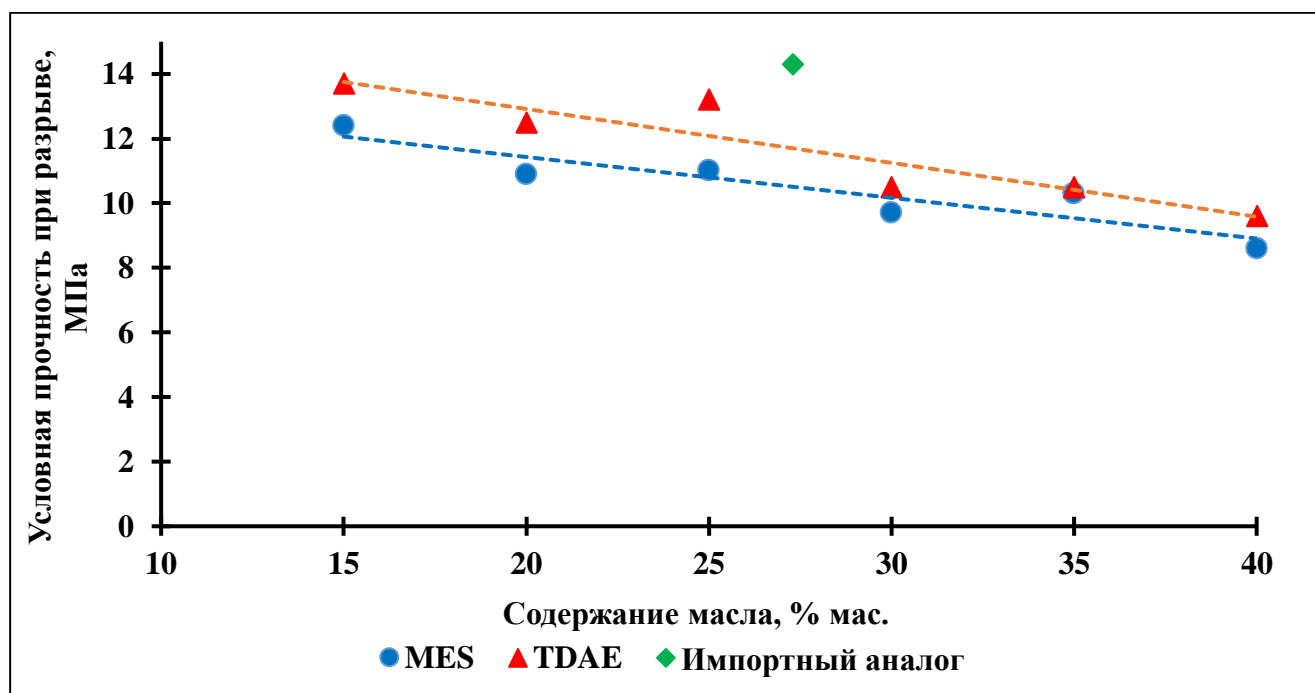


Рисунок 3.7 – Условная прочность вулканизатов в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

Для остальных вулканизатов с ростом содержания масла в исходном каучуке до 40% наблюдается снижение прочности до 8,6 МПа в случае с мягчителем MES и 9,6 МПа для TDAE, что связано со снижением доли каучука в резине.

Наряду с этим, вулканизаты на основе опытных каучуков с маслом TDAE характеризуются повышенным значением величины относительного удлинения (300÷330%) при дозировках от 15% мас. до 30% мас. по сравнению с образцами с MES (240÷260%) (Рисунок 3.8), что возможно связано с большей совместимостью масла TDAE. При дальнейшем увеличении количества введённого масла относительное удлинение при разрыве для обоих пластификаторов находится на одном уровне. Стоит отметить, что значение вышеуказанного показателя

вулканизатов на основе импортного образца несколько превышает значения исследуемых опытных образцов при аналогичном наполнении маслами.

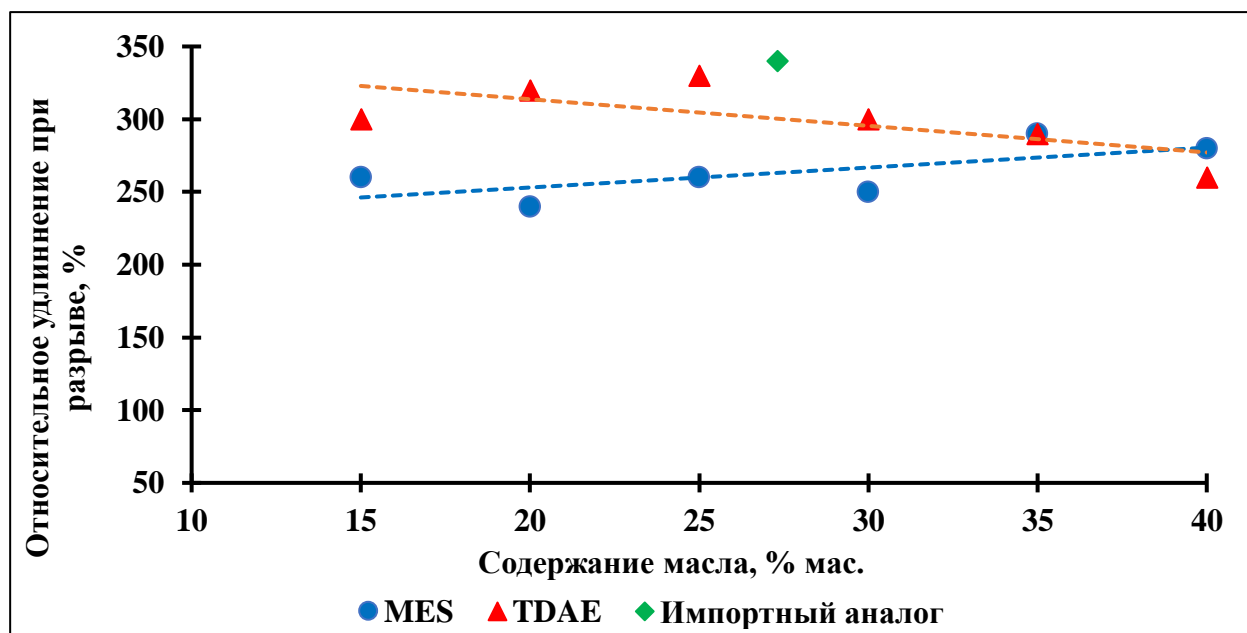


Рисунок 3.8 – Относительное удлинение вулканизатов в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

Согласно таблицам 3.4 и 3.5, для всех образцов в исследуемом интервале наполнения маслом установлено идентичное изменение значения показателя твердости по Шору. Для импортного образца данный параметр составляет 59 ед., что практически сопоставимо с опытными образцами для масел MES и TDAE при близком содержании масел.

Для характеристики динамических свойств, а именно потерь на качение и топливной экономичности протекторных резин широко применяется показатель «tg δ». На рисунке 3.9 наблюдается тенденция к повышению данного показателя с увеличением дозировки масел MES и TDAE, что связано со снижением доли каучука за счет увеличения количества введенного масла.



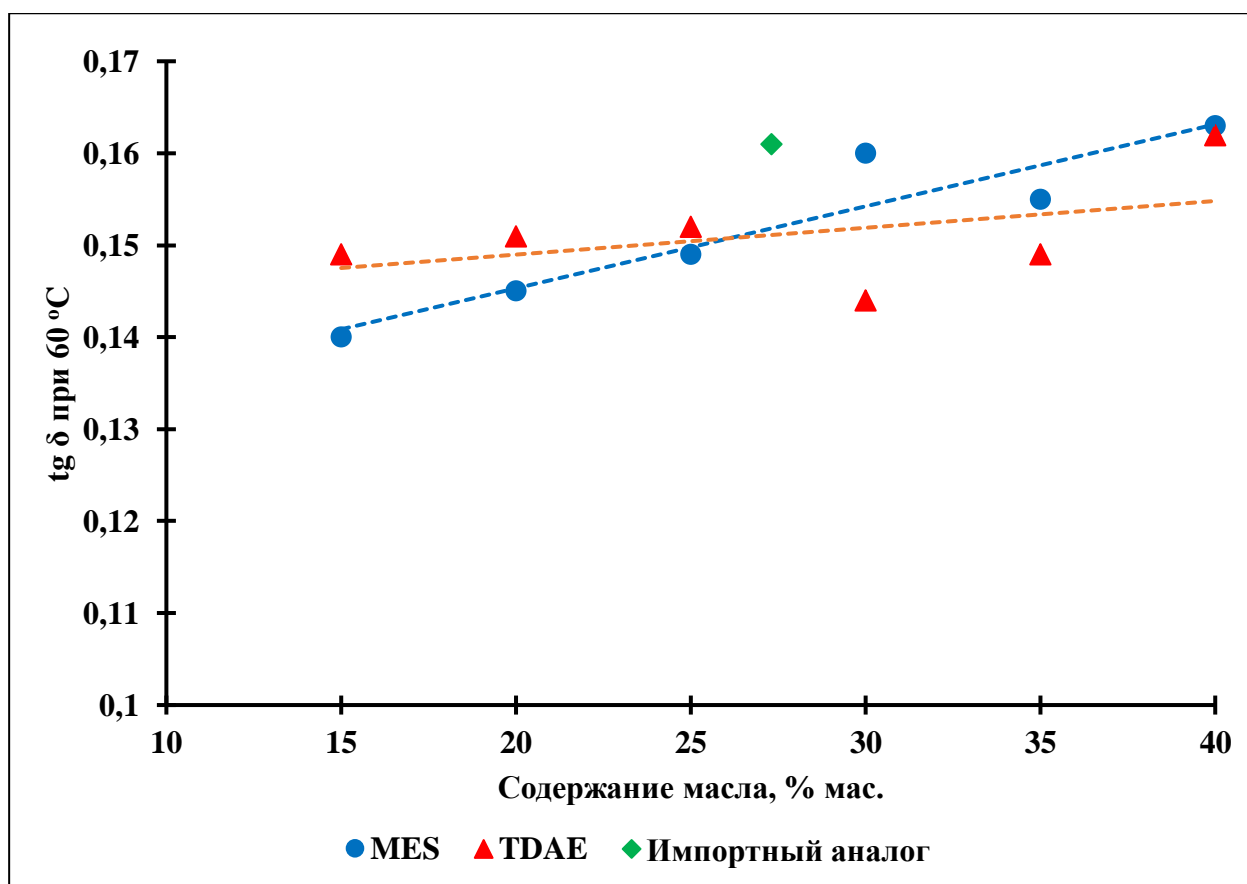


Рисунок 3.9 – Изменение  $\text{tg } \delta$  при  $60^\circ\text{C}$  вулканизатов в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

Причем для образцов, наполненных MES данная тенденция более выражена. Немаловажным является то, что при содержании масла 27,3 % мас. импортный образец (с MES) имеет сопоставимые значения с опытным при использовании аналогичного типа масла. В то же время полимеры с применением масла TDAE практически во всем интервале наполнения (за исключением 40 % мас.) характеризуются более низким значением « $\text{tg } \delta$  при  $60^\circ\text{C}$ ».

Динамические характеристики резин, в том числе, были оценены по значениям эластичности по отскоку при  $23^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$ . По данным, представленным на рисунке 3.10 можно отметить убывающую линейную корреляцию, проявляющуюся в снижении эластичности с ростом дозировки масла. В то же время при использовании масла TDAE уровень эластичности по отскоку при  $23^\circ\text{C}$  опытного полимера ниже, чем у импортного образца и полибутадиена, наполненного MES.

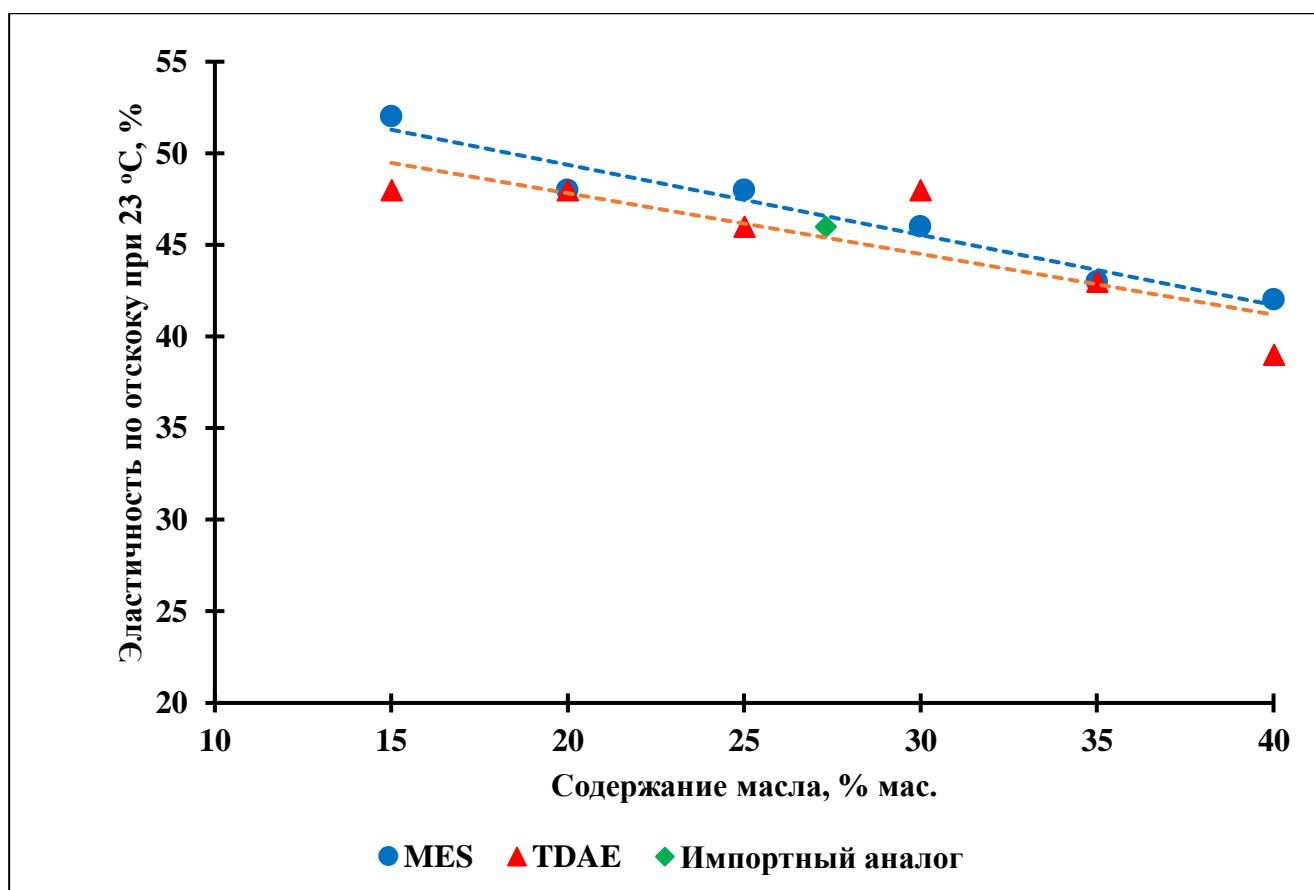


Рисунок 3.10 – Эластичность по отскоку вулканизатов при 23°C в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

При 70 °C (Рисунок 3.11) ситуация несколько иная: если для образцов полимера, наполненных MES, нисходящая зависимость сохраняется, то при наполнении TDAE, эластичность по отскоку практически прямолинейная с возможным максимумом при 25÷30 % введенного масла.

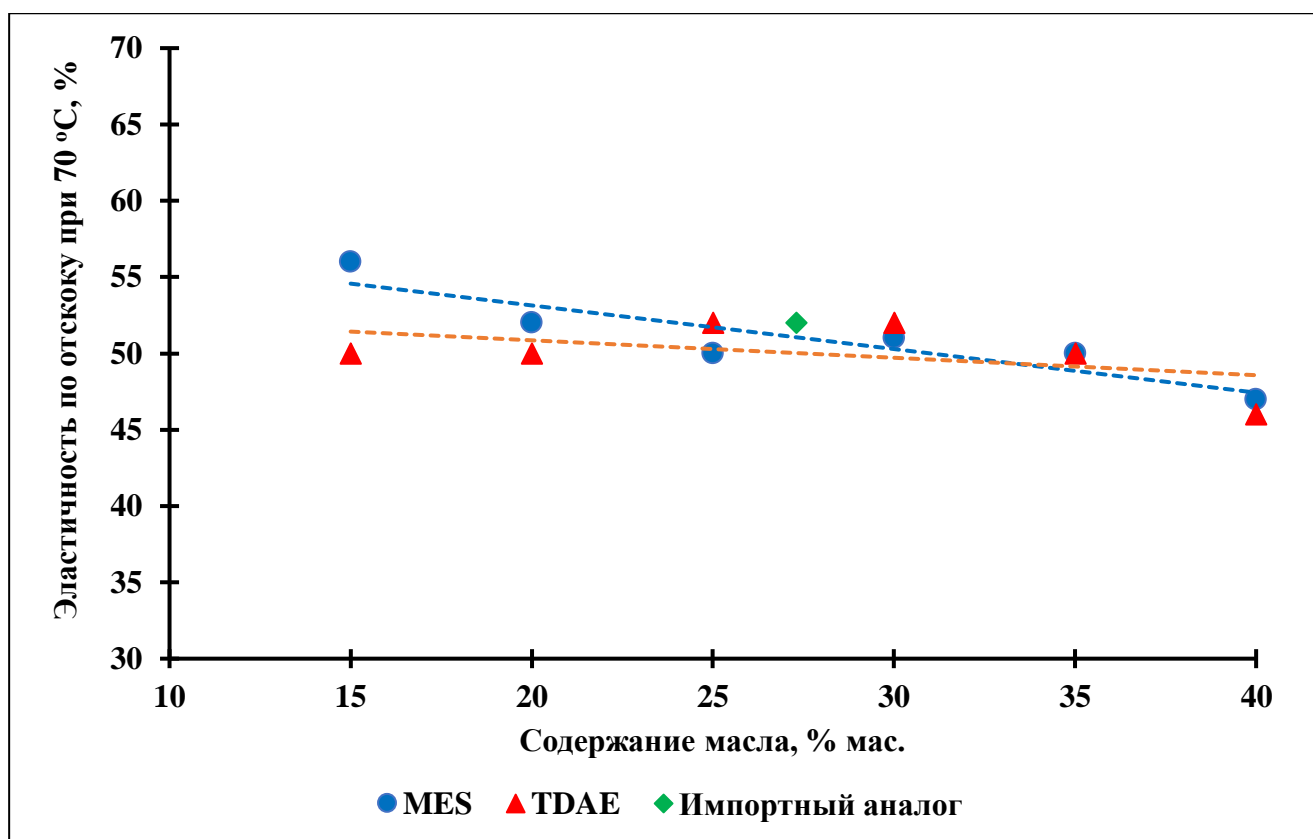


Рисунок 3.11 – Эластичность по отскоку вулканизатов при 70°C в зависимости от различного содержания масел MES и TDAE

Таким образом, в ходе проведения исследования показано, что введение высокомолекулярный «неодимовый» полибутадиен нефтяных масел MES и TDAE позволяет эффективно влиять на свойства резиновых смесей, а также вулканизатов на их основе. Выявлено, что резиновые смеси на основе СКДН, наполненных MES и TDAE, проявляют идентичные зависимости изменения реометрических показателей при увеличении их содержания. Однако, опытные маслonaполненные каучуки с TDAE, превосходят образцы с MES по условной прочности и относительному удлинению вулканизатов. По комплексу параметров, характеризующих динамические показатели (при содержании масла от 20% мас) вулканизаты на основе каучука с TDAE практически не уступают образцам, наполненным MES.

### 3.4 Исследование влияния молекулярных характеристик исходных каучуков и состава нефтяных масел на их сродство, а также на свойства полученных вулканизатов

Исходя из проведенных ранее исследований известно, что получение полимера с изначально высокой вязкостью по Муни для последующего маслонаполнения сопряжено с повышенными энергозатратами на этапе выделения каучука. В связи с этим следующей целью настоящей работы явилось получение высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена с улучшенным комплексом свойств и вязкостью по Муни, обеспечивающую выделение каучука на стандартном оборудовании без необходимости проведения модернизации на действующем производстве завода СК. В результате в качестве целевой вязкости принято максимальное допустимое значение по ТУ 20.17.10-100-05766801-2021 «Каучук бутадиеновый неодимовый (СКДН)» для серийного каучука марки «СКД 563» III группы вязкости – 70 ед. Муни (Раздел 2, подраздел 2.1). Далее в условиях опытно-промышленной установки цеха №1121 получен образец, синтезированный на опытном катализаторе, с вязкостью по Муни, идентичной промышленному СКДН III группы. Основные параметры процесса полимеризации приведены в таблице 3.9. Стоит отметить, что опытный каталитический комплекс в сравнении с промышленным характеризуется меньшей долей алюмоорганических соединений в своем составе.

Таблица 3.9 – Технологические параметры процесса полимеризации

Концентрация мономера, % мас.		16,9
Мольное соотношение Бутадиен-1,3/Nd, моль/моль		23000
Температура шихты, °С		50
Время синтеза, мин		90
Конверсия мономера, %	10 мин	41
	60 мин	95
	90 мин	99

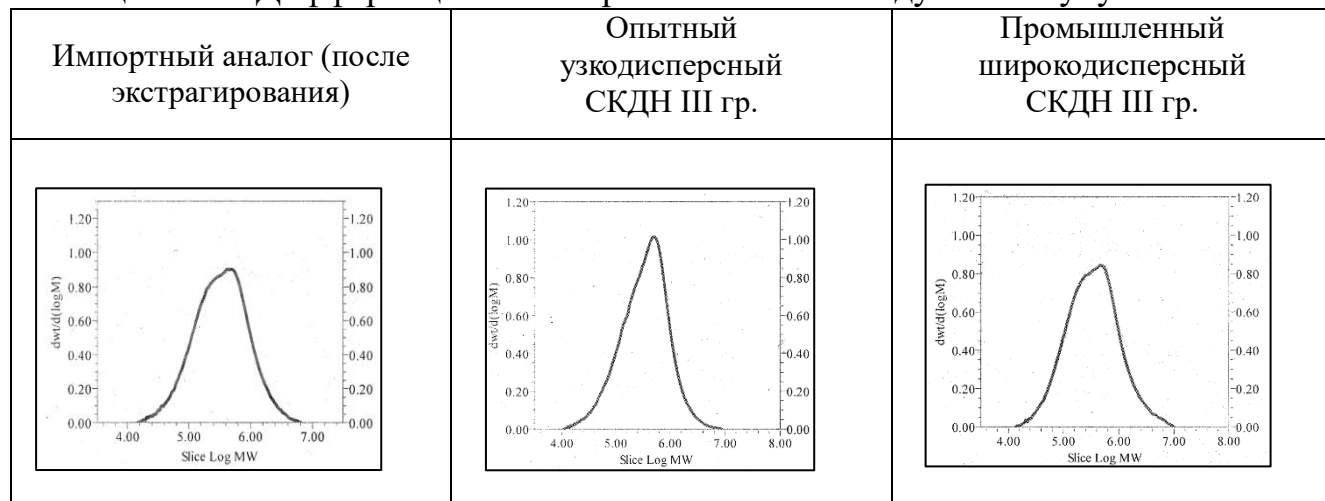
Сравнительная характеристика указанных каучуков, а также импортного аналога представлена в таблицах 3.10, 3.11. Согласно полученным данным, опытный неодимовый полибутадиен в сравнении с зарубежным образцом характеризуется идентичным ММР и большим содержанием цис-1,4-звеньев. В

случае промышленного СКДН III группы отмечено более широкое ММР, чем у импортного и опытного образцов.

Таблица 3.10 – Микроструктура и молекулярные характеристики исходных каучуков для маслонеполнения

Показатели	Импортный аналог (после экстрагирования)	Опытный узкодисперсный СКДН III гр.	Промышленный широкодисперсный СКДН III гр.
Вязкость базового полимера по Муни, усл. ед./ Эластическое восстановление, усл. ед	79,8/9,0	70,4/2,3	69,2/2,8
Микроструктура			
цис-1,4, % мас.	96,1	96,8	96,6
транс-1,4, % мас.	3,2	2,7	2,7
1,2-зв., % мас.	0,7	0,5	0,7
Молекулярно-массовое распределение			
$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	202	195	196
$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	524	526	606
$M_z \times 10^{-3}$ , г/моль	1180	1183	1801
$M_w/M_n$	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>3,10</b>
Количество фракций в образце			
1 млн., %	12,4	11,7	15,2
500 тыс. – 1 млн., %	22,4	25,3	20,8
100 тыс. – 500 тыс., %	53,4	51,0	51,0
100 тыс., %	11,8	12,0	13,0

Таблица 3.11 – Дифференциальные кривые ММР исследуемых каучуков



После этого проведено наполнение рассматриваемых каучуков маслами MES и TDAE, выбранных ранее в качестве оптимальных. Дозировку масел подбирали до достижения вязкости 40÷41 ед. Муни, что соответствует I группе вязкости для промышленно выпускаемых серийных СКД 544 и СКД 544НП согласно ТУ

20.17.10-100-05766801-2021 «Каучук бутадиеновый неодимовый (СКДН)» (Раздел 2, подраздел 2.1).

В процессе маслonaполнения для промышленного широкодисперсного СКДН III группы получены следующие дозировки масел:

- в случае с MES – 15,16%;
- в случае с TDAE – 17,07%.

После этого осуществлено наполнение опытного образца узкодисперсного СКДН III группы путем введения подобранных ранее дозировок масел для промышленного СКДН III группы. В результате, для опытного СКДН III группы отмечено существенное отличие в уровне вязкости по Муни при идентичной дозировке масел в сравнении с промышленным СКДН III группы (Рисунок 3.12).

После проведенной корректировки для опытного СКДН III группы установлены следующие дозировки:

- в случае с MES – 22,68%;
- в случае с TDAE – 23,78%.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что снижение пластифицирующей способности масел в случае опытного узкодисперсного СКД 563 НП, связано с более плотной упаковкой макромолекул в данном каучуке, за счет более однородной длины макромолекул.

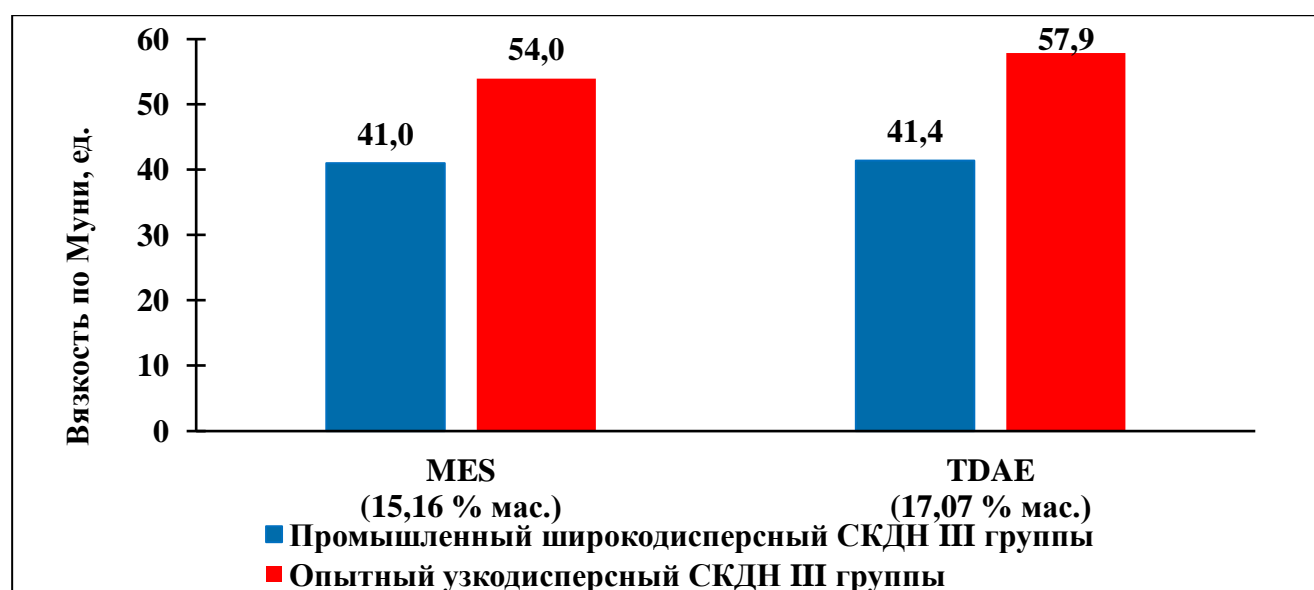


Рисунок 3.12 – Сравнительные результаты вязкости по Муни промышленного СКДН III группы и опытного СКДН III группы, наполненных маслами MES и TDAE

На основании полученных результатов, с целью более подробного изучения влияния различных молекулярных характеристик высокомолекулярного неодимового бутадиенового каучука на процесс маслонаполнения, принято решение о проведении исследований по определению:

- характера взаимодействия между каучуком и маслами, путем изучения ИК-спектров масел, а также исходных каучуков, после стадии маслонаполнения и экстрагирования;
- кинетики набухания опытных каучуков в маслах нефтяного происхождения;
- состава масел на основе данных, полученных в ходе хроматографического и  $^{13}\text{C}$  ЯМР анализов;
- влияния молекулярных характеристик исходных промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы на физико-механические показатели вулканизатов, полученных на их основе.

### 3.4.1 Идентификация ИК-спектров нефтяных масел, а также исходных и маслонаполненных каучуков в сравнении с экстрагированными образцами

С целью исследования характера взаимодействия между каучуком и маслами MES и TDAE, сняты ИК-спектры указанных масел, а также импортного и опытных образцов до и после маслонаполнения. Результаты анализа приведены на рисунках 3.13-3.16.

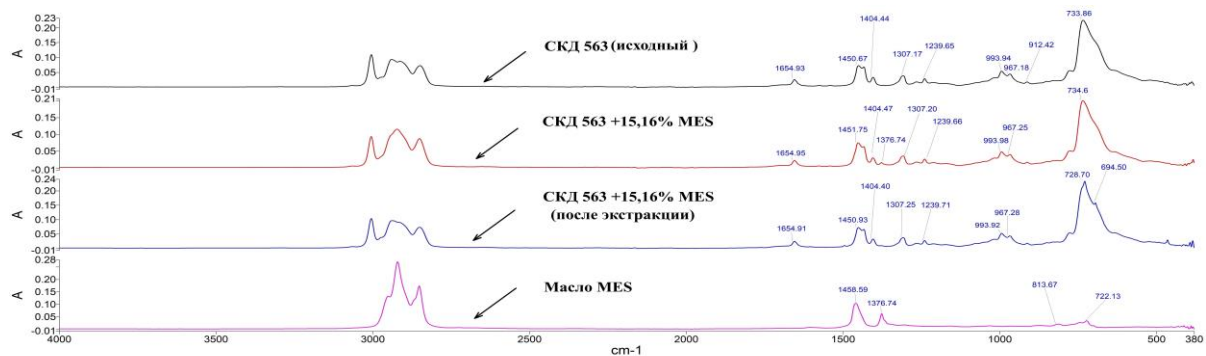


Рисунок 3.13 – Значения ИК-спектров маслонаполненного, а также экстрагированного промышленного СКДН III группы, в сравнении с исходным каучуком и маслом MES

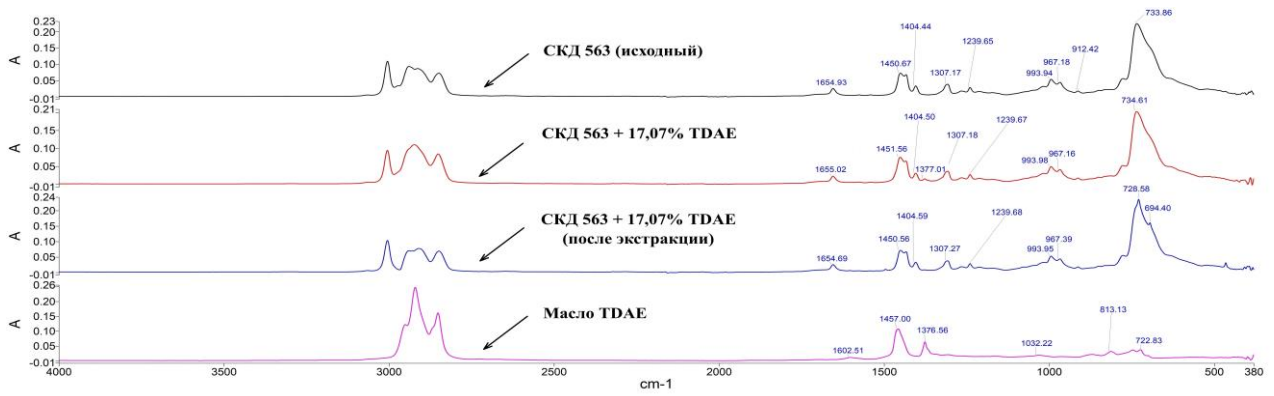


Рисунок 3.14 – Значения ИК-спектров маслonaполненного, а также экстрагированного промышленного СКДН III группы, в сравнении с исходным каучуком и маслом TDAE

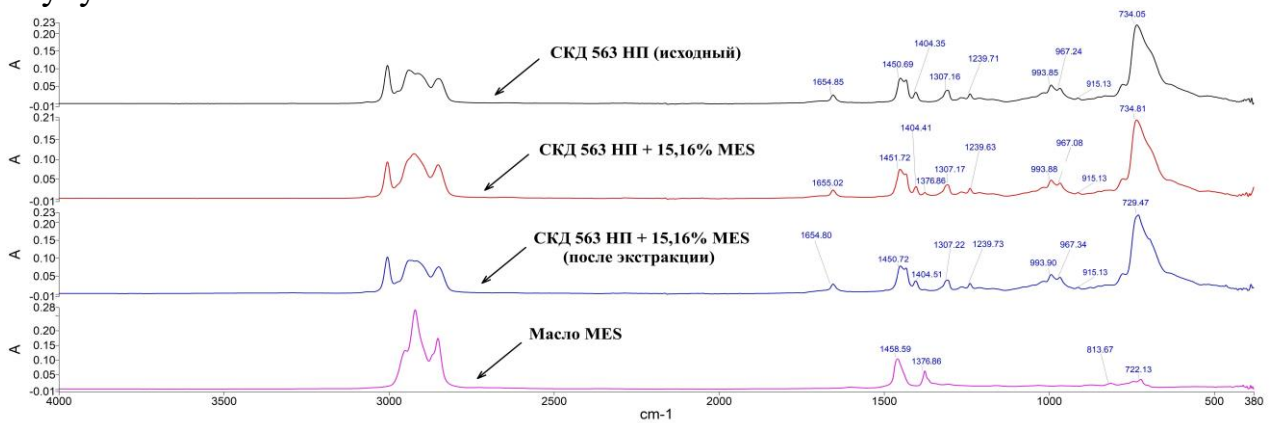


Рисунок 3.15 – Значения ИК-спектров маслonaполненного, а также экстрагированного опытного СКДН III группы, в сравнении с исходным каучуком и маслом MES

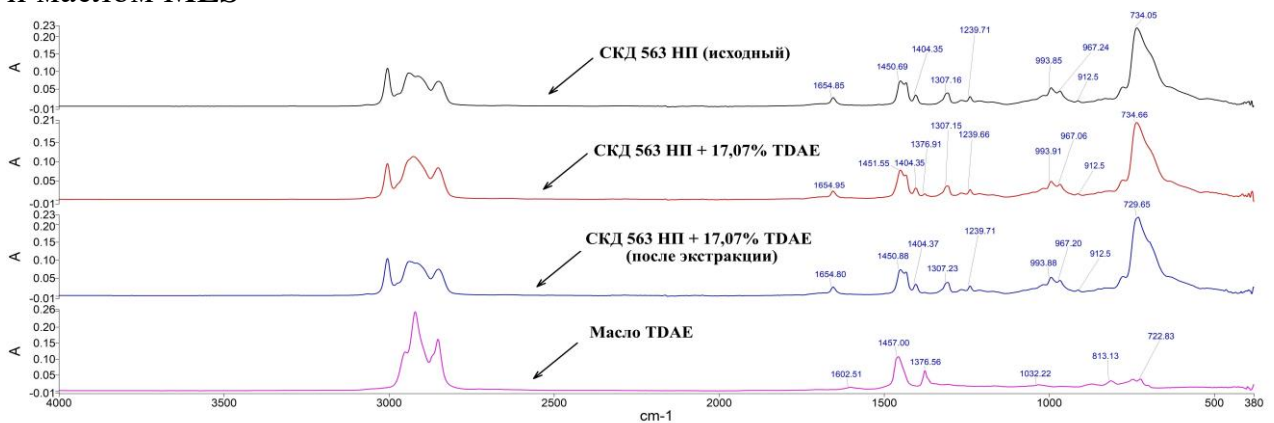


Рисунок 3.16 – Значения ИК-спектров маслonaполненного, а также экстрагированного опытного СКДН III группы, в сравнении с исходным каучуком и маслом TDAE



Проведенный анализ ароматических масел показал наличие в спектрах поглощения характеристических полос в следующих частотах:

- 1602  $\text{см}^{-1}$  (MES и TDAE) – валентные колебания связи  $\text{C}=\text{C}$ ;
- 1457  $\text{см}^{-1}$  (MES и TDAE) – антисимметричные колебания группы  $-\text{C}-\text{CH}_3$
- 1377  $\text{см}^{-1}$  (MES и TDAE) – симметричные колебания группы  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ;
- 1032  $\text{см}^{-1}$  (TDAE) – плоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$ , характерные для ди- и тризамещенных ароматических соединений;
- 813  $\text{см}^{-1}$  (MES и TDAE) – деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$ , тризамещение при двойной связи [171, 172];
- 722  $\text{см}^{-1}$  (MES и TDAE) – деформационные колебания  $-\text{CH}_2$  алкильных фрагментов [173, 174].

Стоит отметить, что в случае каучуков, наполненных маслами MES и TDAE, наблюдается дополнительный пик с длиной волны 1377  $\text{см}^{-1}$ , который выявлен у отмеченных выше ароматических масел и характеризует наличие симметричной группы  $-\text{C}-\text{CH}_3$ . Наличие указанных пиков можно наблюдать лишь у маслонеполненных образцов, у исходных полимеров и каучуков после экстракции перечисленные спектры поглощения отсутствуют.

Таким образом, исходя из полученных выше данных, можно сделать вывод о физическом характере взаимодействия между маслами и каучуком.

### **3.4.2 Определение кинетики набухания образцов цис-1,4-полибутадиена с различными молекулярными характеристиками в маслах нефтяного происхождения**

Для определения зависимости степени сродства каучуков с различным молекулярно-массовым распределением в нефтяных маслах, принято решение по проведению опытов по определению кинетики набухания промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы в маслах MES и TDAE. Эксперименты по расчету степени набухания проводились согласно методике, описанной в пункте 2.5 предыдущего раздела. Время проведения опытов по измерению набухания полимеров в маслах составило

52 суток. В результате для каждого случая составлены кривые изменения степени набухания во времени.

При рассмотрении масел нефтяного происхождения (Рисунки 3.16, 3.17) для промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы отмечены различные значения равновесных степеней набухания. Так, в случае масла MES максимальное значение степени набухания для образца промышленного СКДН III группы на 17% выше, чем у опытного СКДН III группы, тогда как в случае TDAE разница составляет лишь 10%.

Помимо этого, для промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы построены зависимости степени набухания в отмеченных выше маслах. Результаты представлены на рисунках 3.18, 3.19.

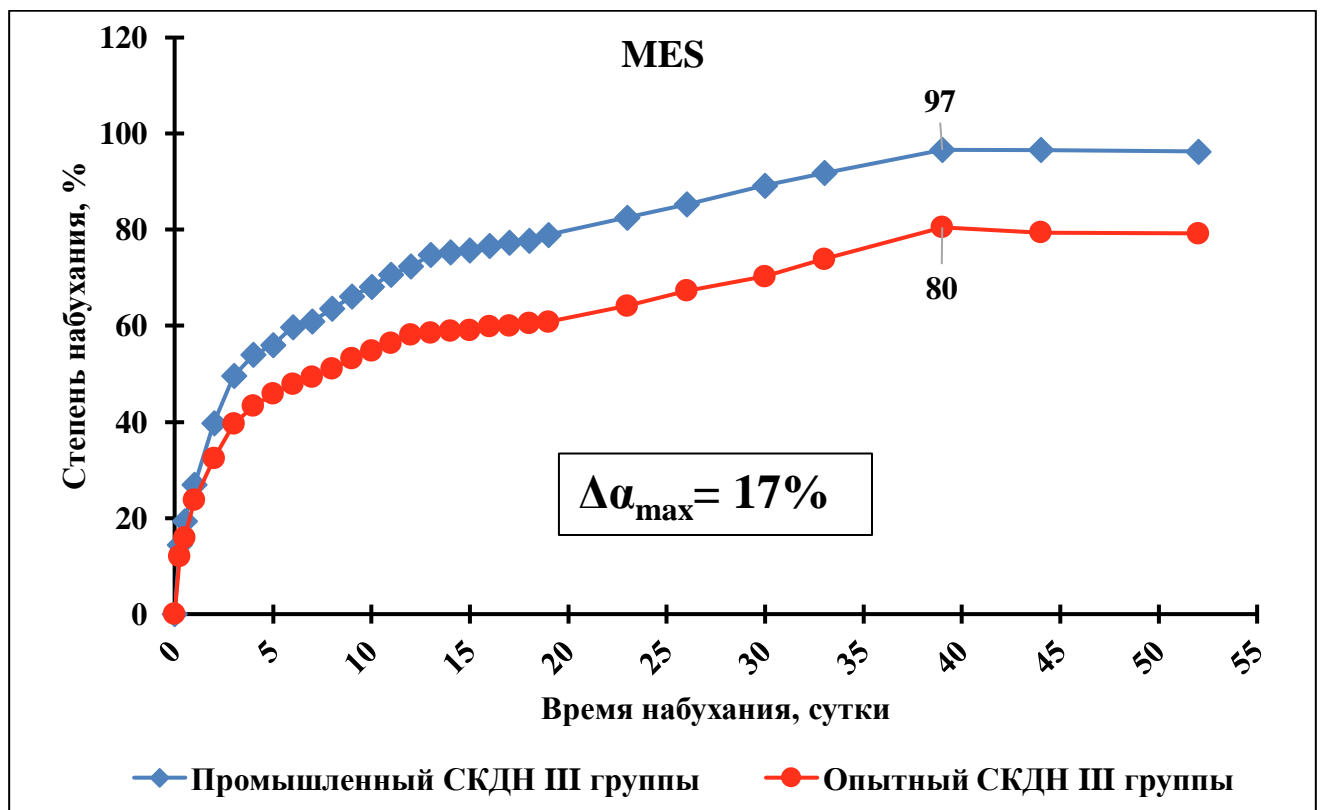


Рисунок 3.17 – Значение степени набухания для промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы в масле MES

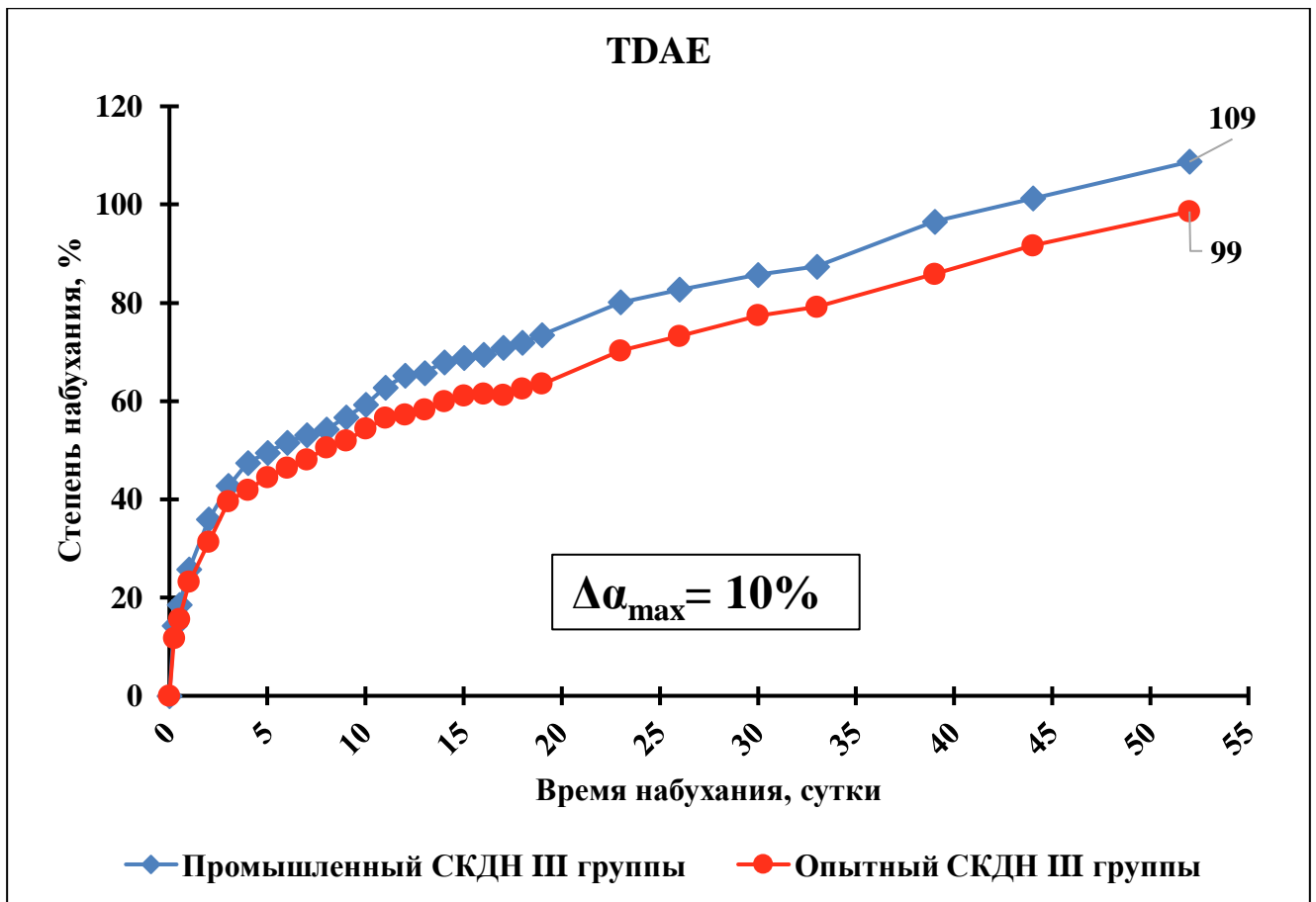


Рисунок 3.18 – Значение степени набухания для промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы в масле TDAE

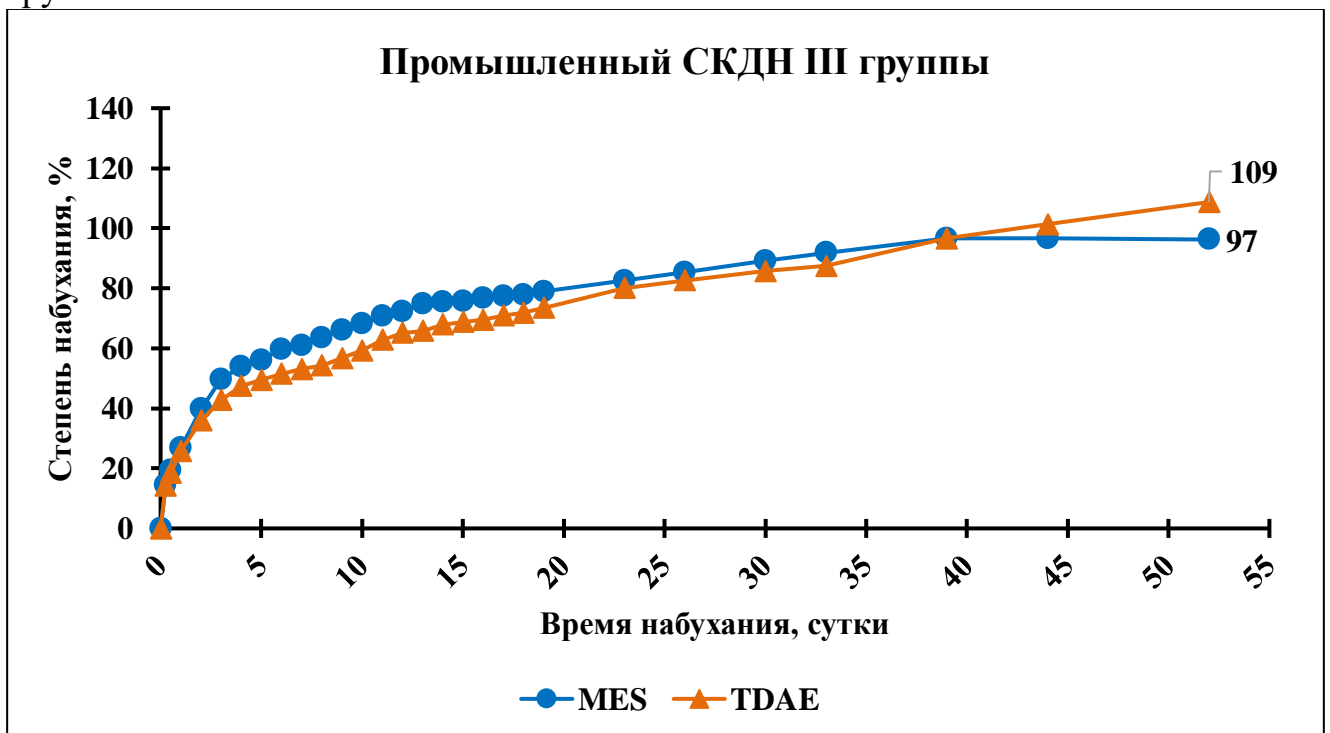


Рисунок 3.19 – Значение степени набухания для промышленного широкодисперсного СКДН III группы в нефтяных маслах

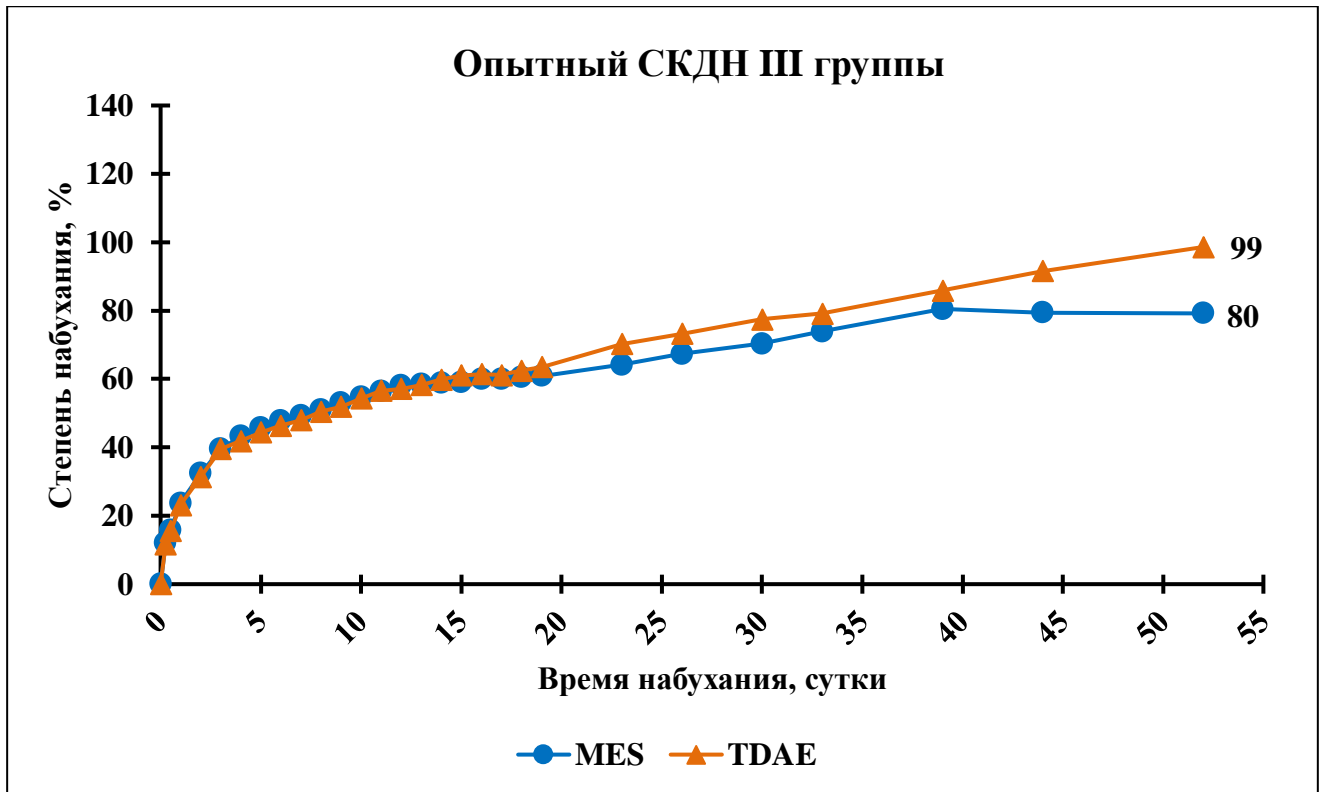


Рисунок 3.20 – Значение степени набухания для опытного узкодисперсного СКДН III группы в нефтяных маслах

В ходе изучения степеней набухания промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы, в нефтяных маслах, отмечена общая тенденция к увеличению равновесной степени набухания в ряду: MES → TDAE, причем разница между степенями набухания в случае широкодисперсного образца более выражена. Также обращают на себя внимание кривые набухания для масел MES и TDAE, в обоих случаях до 39 суток выявлены близкие значения, однако для MES наблюдается уход на плато, в то время, как для TDAE рост степени набухания продолжается.

Таким образом, среди исследуемых нефтяных масел наибольшее сродство с каучуками продемонстрировало масло TDAE, поскольку для него рост степени набухания не прекратился после 39 суток набухания, в то время, как для ароматического масла MES наблюдалась тенденция к выходу на плато.

### 3.4.3 Исследование причин различного сродства образцов нефтяных масел Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE) с каучуком по данным $^{13}\text{C}$ ЯМР спектроскопии высокого разрешения и хроматографического анализа

Проведены эксперименты ядерного магнитного резонанса на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III HD-700 [175].

На рисунках 3.22 и 3.24 показаны области (заштрихованные границы) химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  образцов масел MES и TDAE:

130÷150 – четвертичные атомы углерода (C)

120÷130 – третичные атомы углерода ароматических колец ( $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$ )

22÷50 – метиленовые ( $-\text{CH}_2-$ ) (верхние сигналы) (вторичные атомы углерода) и метиновые ( $>\text{CH}-$ ) (нижние сигналы) группы алкильных заместителей

10÷22 – метильные ( $\text{CH}_3-$ ) группы или первичные атомы углерода (в  $^{13}\text{C}$  ЯМР АРТ спектре имеют вид отрицательных сигналов).

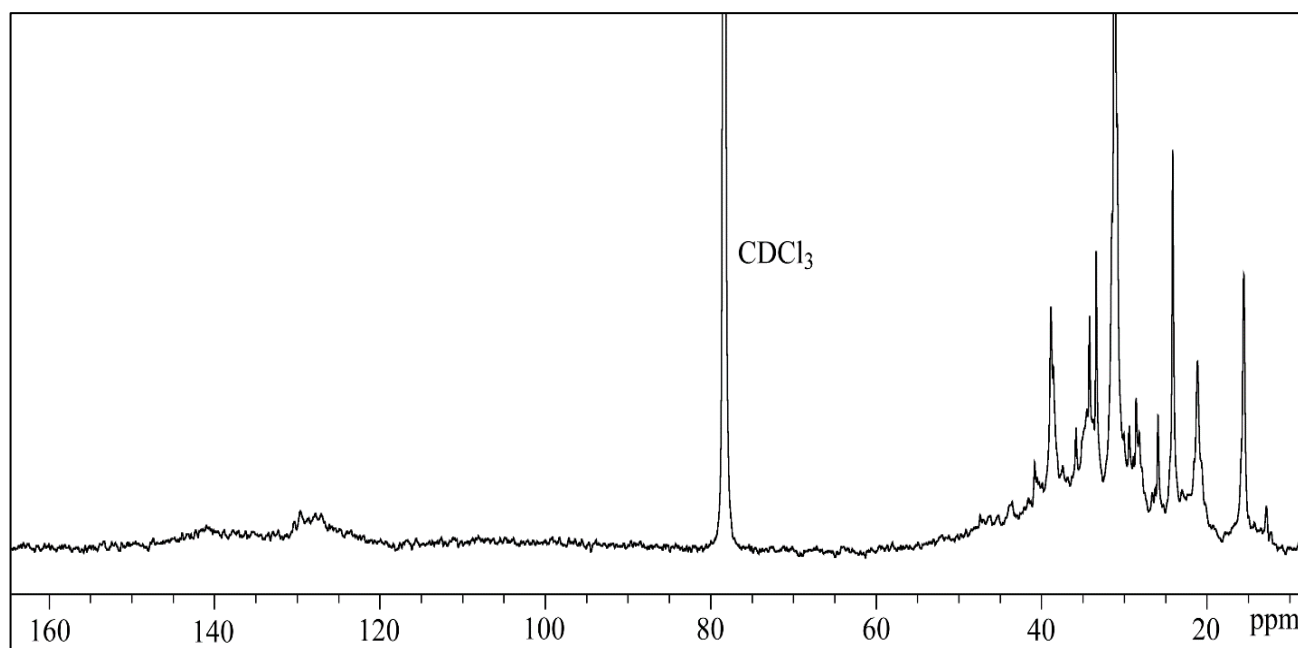


Рисунок 3.21 – Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР образца масла MES в дейтерохлороформе

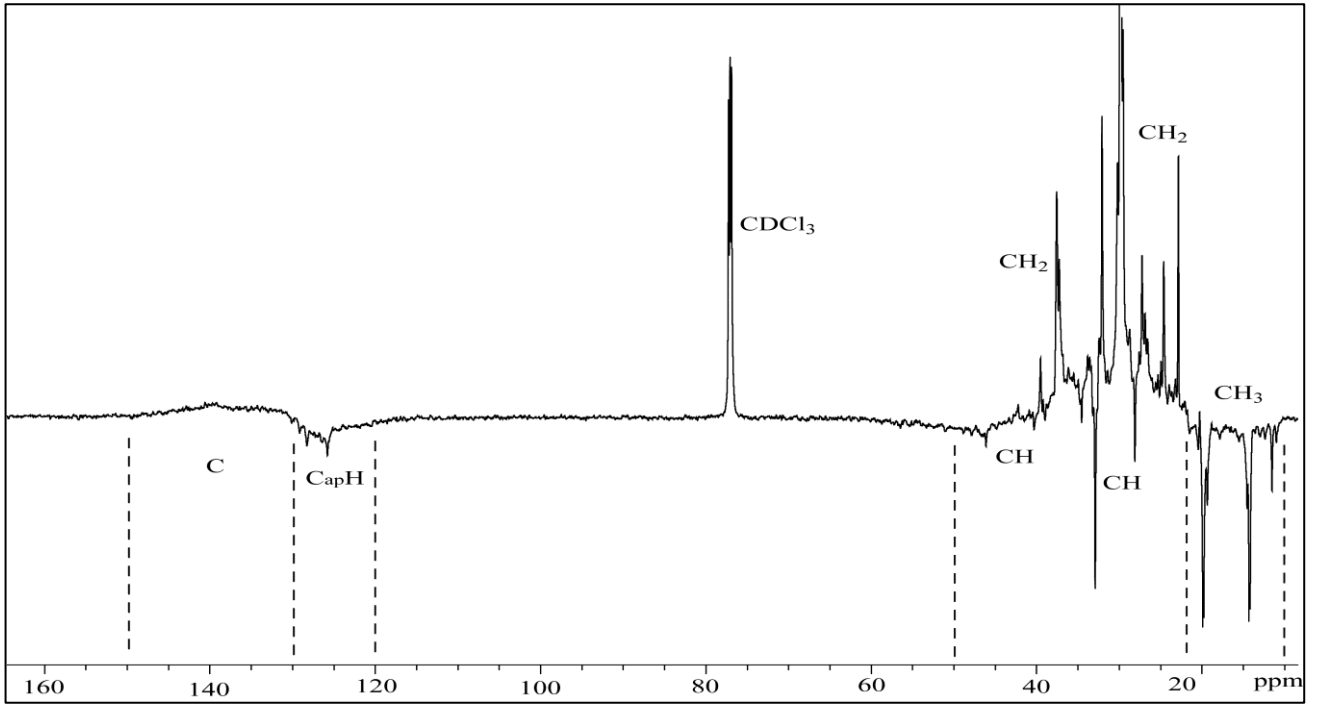


Рисунок 3.22 – Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР АРТ образца масла MES в дейтерохлороформе

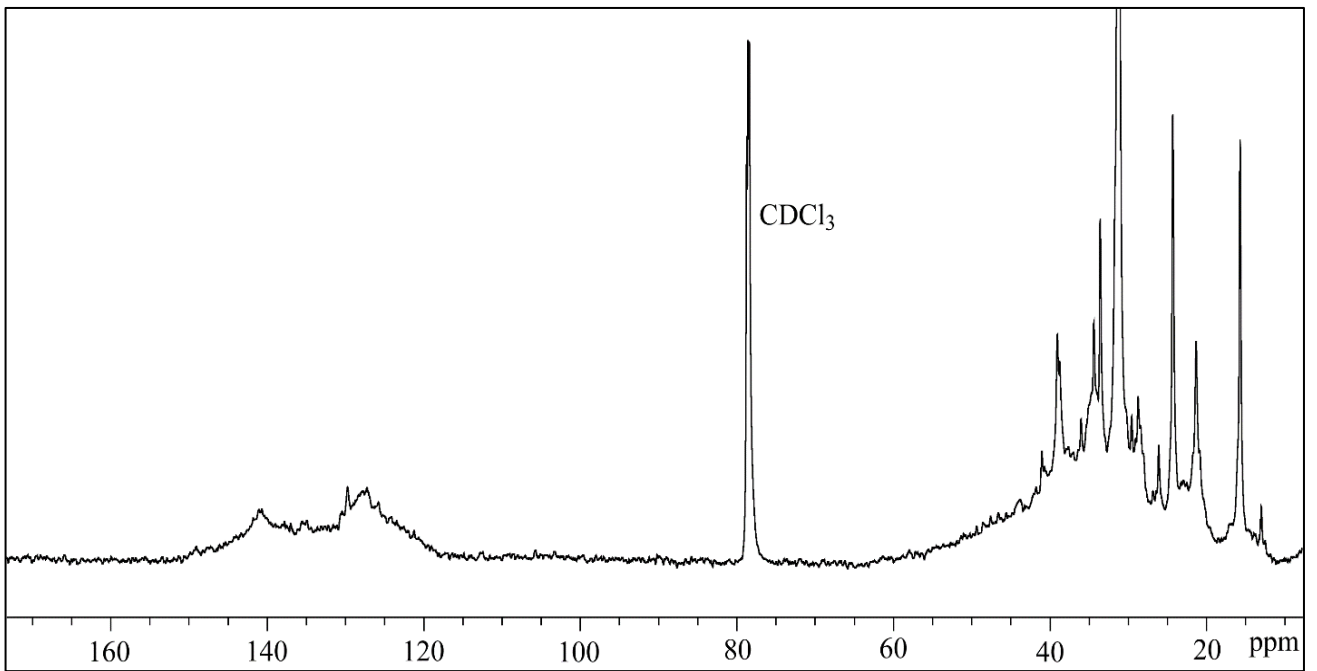


Рисунок 3.23 – Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР образца масла TDAE в дейтерохлороформе

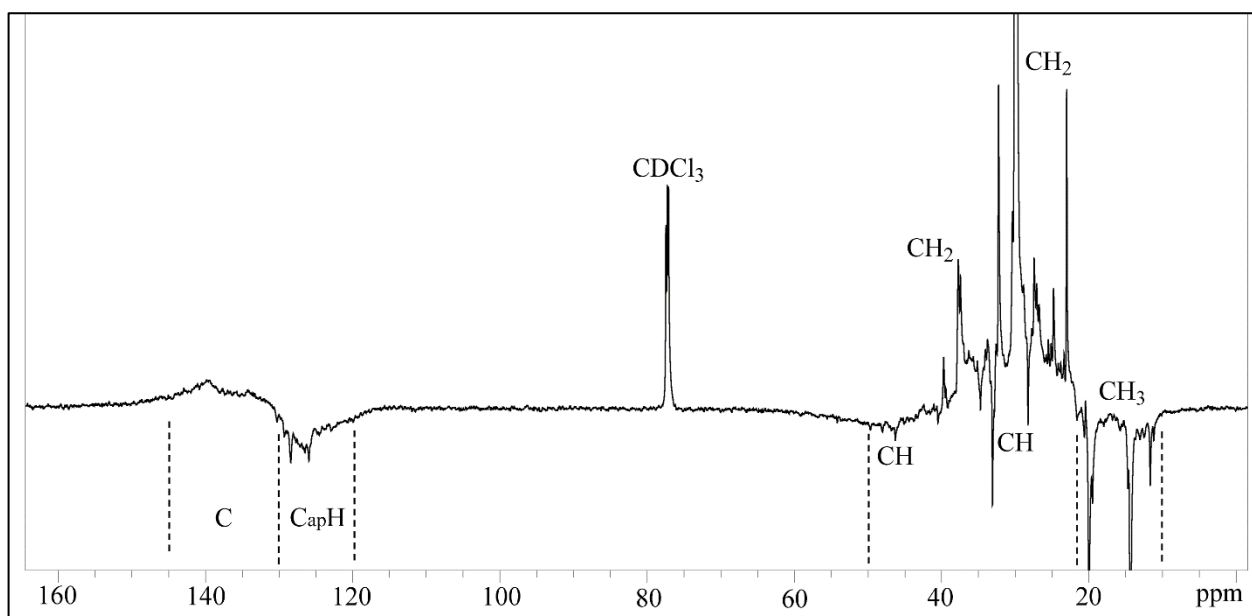


Рисунок 3.24 – Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР АРТ образца масла TDAE в дейтерохлороформе

После этого были подсчитаны молярные доли атома углерода при различных группах углеводородов. Результаты приведены в таблице 3.12. Согласно представленным данным молярная доля атома углерода при ароматических углеводородах в случае масла TDAE выше, чем для MES, что согласуется с результатами проведенного производителем хроматографического анализа масел MES и TDAE (Таблица 3.13).

Таблица 3.12 – Молярные доли атома углерода при различных группах углеводородов в образцах нефтяных масел MES и TDAE по данным анализа  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра

Группы	MES	TDAE
$C_p$ (первичные), % мол.	12,5	9,9
$C_{sq}$ (вторичные и четвертичные), % мол.	52,0	47,8
$C_t$ (третичные), % мол.	20,8	21,1
$C_{ar}$ (ароматические), % мол.	14,7	21,2
$C_{ar\ ring}$ (ароматические кольцевых групп), % мол.	5,8	8,5
Итого	100	100

Таблица 3.13 – Массовые доли различных фракций углеводородов в составе нефтяных масел MES и TDAE по данным хроматографического анализа производителя (Приложение А)

Наименование	MES	TDAE
Насыщенные углеводороды, % мас.	37,0	25,6
Легкие ароматические, % мас.	33,5	21,0
Средние ароматические, % мас.	10,2	15,5
Тяжелые ароматические, % мас.	15,4	29,6
Смолы I, % мас.	2,1	5,2
Смолы II, % мас.	1,8	3,1
Сумма ароматических углеводородов, % мас.	63	74
Итого	100	100

Помимо различий в суммарном содержании ароматических соединений в представленных маслах, обращает на себя внимание различное соотношение ароматических фракций и смол. Так, в случае с TDAE содержание тяжелой ароматики и смол в 2 раза выше, в сравнении с маслом MES. Полученные результаты коррелируются с молярной долей атома углерода при углеводородах ароматических кольцевых групп.

Таким образом путем проведения хроматографического и  $^{13}\text{C}$  ЯМР анализов масел выявлено, что различная совместимость масел с каучуком зависит не только от общего содержания ароматических углеводородов в наполнителе, но и от соотношения ароматических фракций, имеющих различную молекулярную массу и структуру.

#### **3.4.4 Исследование свойств резиновых смесей, а также вулканизатов, полученных на основе маслонаполненных цис-1,4-полибутадиенов с различной полидисперсностью**

Для проведения исследования на основе полученных ранее маслонаполненных образцов промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы осуществлено приготовление резиновых смесей, с последующей вулканизацией по типовой рецептуре протектора для грузовых шин (Таблица 2.3). В качестве контрольных образцов использованы вулканизаты на основе зарубежного маслонаполненного



аналога с MES, а также промышленные ненаполненные СКДН I группы (Таблица 3.14). Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.14 – Свойства контрольных серийных каучуков с различными молекулярными характеристиками

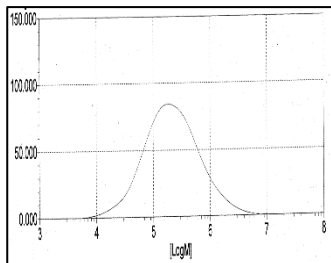
Показатели	Промышленный широкодисперсный СКДН I группы	Промышленный узкодисперсный СКДН I группы
Вязкость базового полимера по Муни, усл. ед.	42,2/2,3	43,0/2,1
<b>Микроструктура</b>		
цис-1,4, % мас.	95,7	96,2
транс-1,4, % мас.	3,5	3,2
1,2-зв., % мас.	0,8	0,6
<b>Молекулярно-массовое распределение</b>		
Mn	119	146
Mw	386	372
Mz	1188	1230
<b>Mw/Mn</b>	<b>3,23</b>	<b>2,54</b>
<b>Количество фракций в образце</b>		
1 млн	8,0	5,4
500 тыс. – 1 млн.	13,0	13,9
100 тыс. – 500 тыс.	54,2	62,2
100 тыс.	24,8	18,5
Дифференциальные кривые ММР		

Таблица 3.15 – Результаты испытаний образцов промышленного СКДН III группы и опытного СКДН III группы, наполненных маслами MES и TDAE, в сравнении с импортным аналогом и промышленными ненаполненными каучуками

Название пробы	Импортный аналог с MES	Пром-й шир. I гр. (без масла)	Пром-й узк. I гр. (без масла)	Пром-й шир. III гр. + MES (15,16%)	Пром-й шир. III гр. + TDAE (17,07%)	Опытный узк. III гр. + MES (22,68%)	Опытный узк. III гр. + TDAE (23,78%)
Вязкость каучука по Муни ML (1+4) 100 °С, ед. Муни / эластическое восстановление, ед. Муни	36,0/3,3	42,2/2,3	43,0/2,1	41,0/2,3	41,4/2,0	41,7/1,8	41,1/1,9
<b>Показатели смешения (резиносмеситель Brabender)</b>							
Вязкость резиновой смеси, ед. Муни	52,9	68,8	68,7	68,1	65,3	63,3	63,4
Эффект Пейна, $\Delta G_{1-50\%}$ , кПа	278	289	310	295	275	315	326
tg $\delta$ при 60 °С	0,151	0,138	0,137	0,131	0,134	0,138	0,144
tg $\delta$ при 0 °С	0,180	0,166	0,161	0,163	0,168	0,179	0,179
tg $\delta$ при -20 °С	0,280	0,240	0,241	0,245	0,265	0,270	0,286
<b>Геометрические показатели: 160°С×30 мин.</b>							
M <sub>L</sub> , dN·m	2,3	2,6	3,0	3,0	2,7	2,9	2,4
M <sub>H</sub> , dN·m	15,6	18,4	17,0	17,6	16,9	16,4	16,1
t <sub>S1</sub> , мин	1,3	1,0	0,9	1,2	1,2	0,9	0,8
t <sub>50</sub> , мин	2,3	2,0	1,6	2,1	2,2	1,8	1,8
t <sub>90</sub> , мин	3,9	3,6	3,0	3,4	3,4	3,0	3,1
<b>Режим вулканизации: 150°С×30 мин.</b>							
Модуль 300%/Модуль 100%	4,7	4,2	4,4	4,3	4,5	4,1	4,1
Условная прочность при разрыве, МПа	18	20,4	20,4	19,7	19,6	19,6	19,5
Относительное удлинение при разрыве, %	524	530,5	548	535	552	543	558
Соппротивление раздиру, кгс/см <sup>2</sup>	65	93	66	87	92	78	65
Истираемость, мг	35	20	21	22	24	27	27
Твердость по Шору А, ед.	55	59	58	56	56	55	55
Эластичность по отскоку 23°С / 70°С	46/57	52/60	50/58	51/60	51/59	49/57	48/56
Теплообразование, °С	5,0	7,5	7,7	6,4	7,0	5,6	6,0

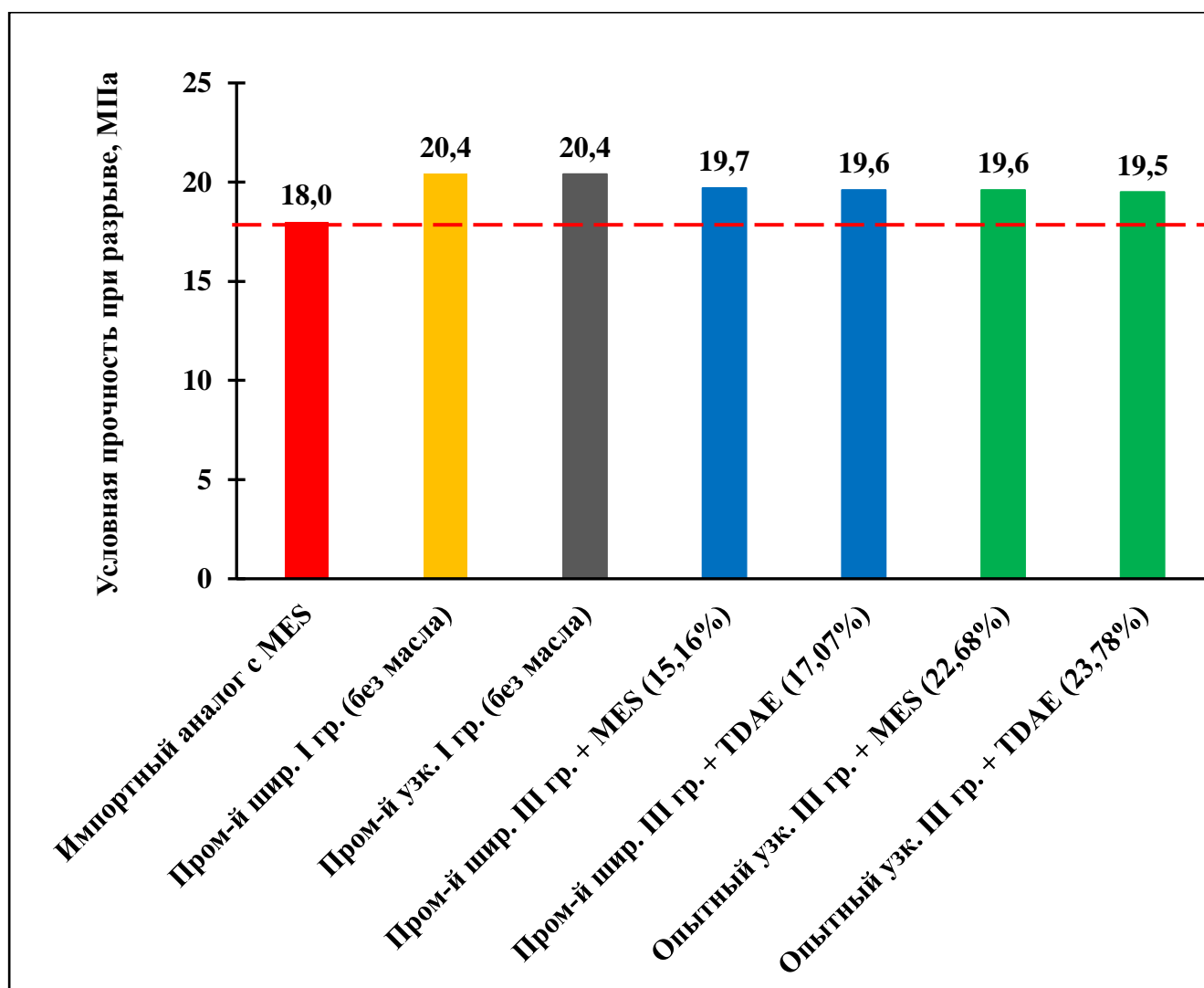


Рисунок 3.25 – Значение условной прочности при разрыве для вулканизатов на основе маслonaполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

При анализе показателя условной прочности при разрыве (Рисунок 3.25), опытные маслonaполненные образцы вулканизатов, на основе опытного СКДН III группы демонстрируют идентичный уровень в сравнении с маслonaполненным промышленным СКДН III группы несмотря на большее содержание в них масел. При этом маслonaполненный зарубежный аналог уступает промышленному широкодисперсному СКДН III группы и опытному узкодисперсному СКДН III группы с маслами MES и TDAE.

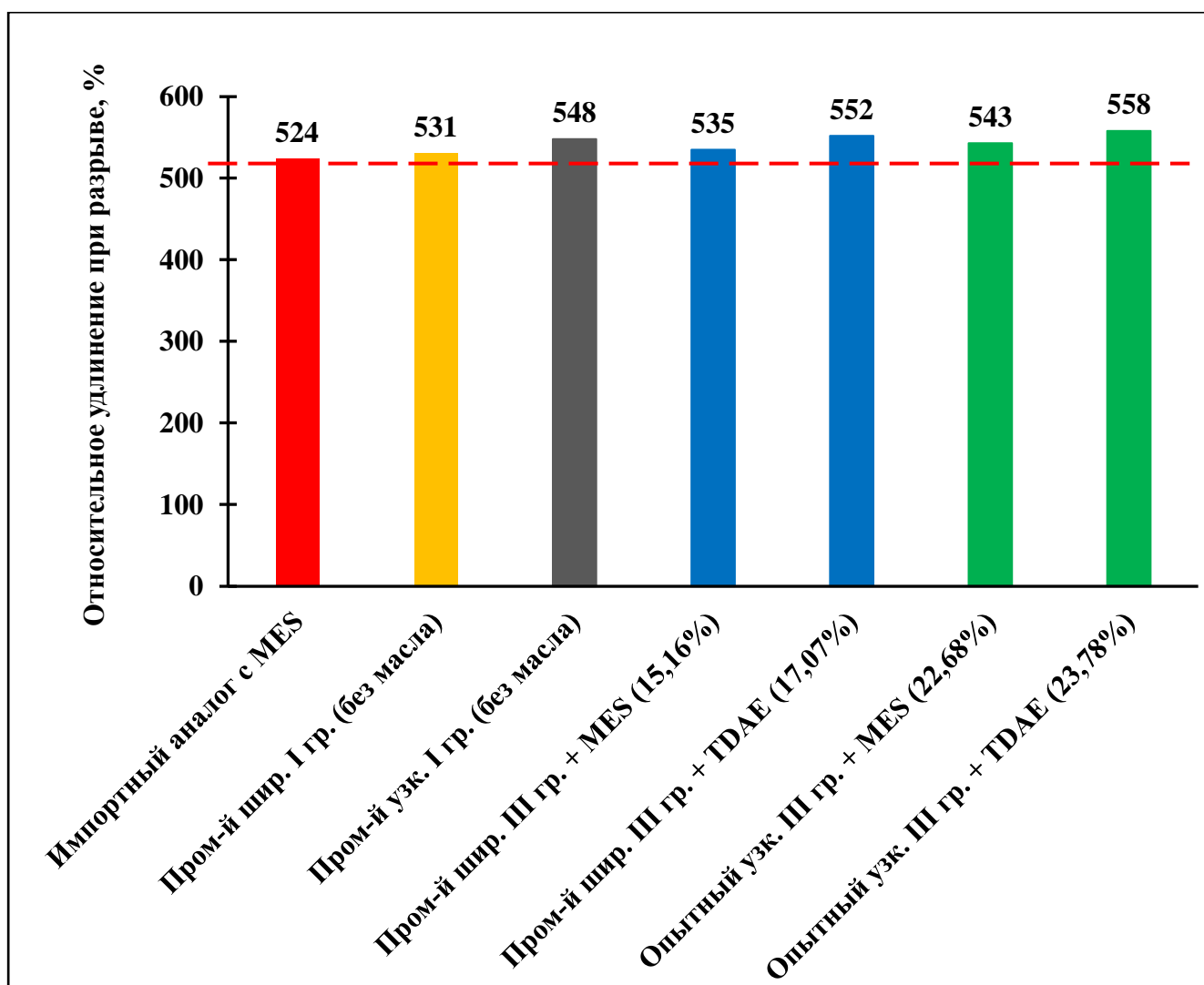


Рисунок 3.26 –Значение относительного удлинения при разрыве для вулканизатов на основе маслосодержащих промышленных СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

При рассмотрении относительного удлинения (Рисунок 3.26), все опытные образцы находятся на одном уровне с ненаполненными промышленными СКДН I группы и импортным аналогом.

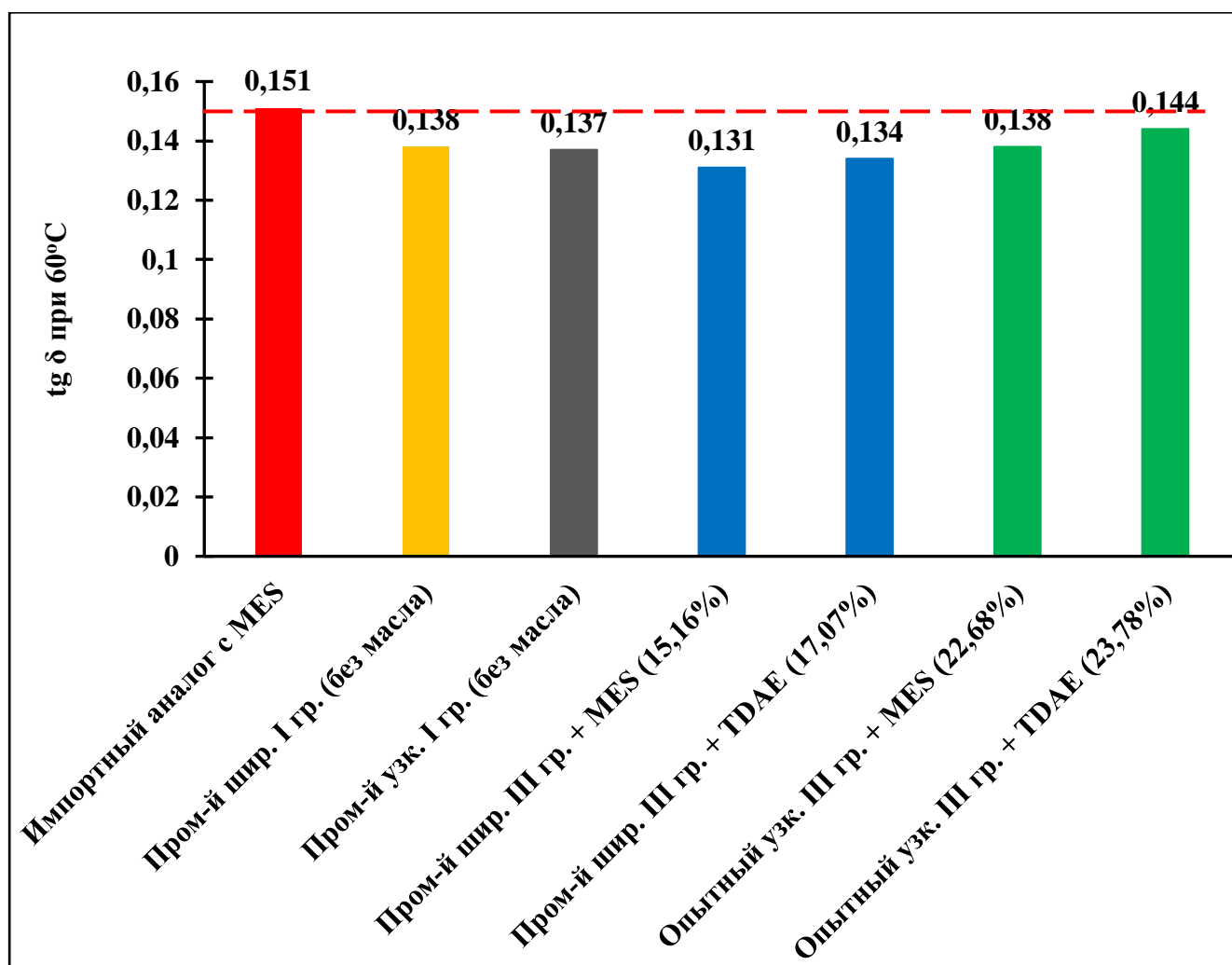


Рисунок 3.27 – Значение  $\text{tg } \delta$  при  $60^\circ\text{C}$  для вулканизатов на основе маслонаполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

Анализ тангенса угла механических потерь (Рисунок 3.27) показал, что вулканизаты на основе промышленного широкодисперсного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы, наполненных маслами MES и TDAE, по уровню показателя идентичны серийным ненаполненным СКДН I группы. При этом вулканизаты на основе опытных маслонаполненных СКДН III группы незначительно уступают таковым на базе промышленного СКДН III группы, что связано с меньшей долей каучуковой составляющей в них. В случае импортного образца отмечен более высокий уровень показателя « $\text{tg } \delta$  при  $60^\circ\text{C}$ » в сравнении с другими образцами, что вероятно свидетельствует о том, что в

условиях текущей рецептуры подобранные дозировки масла и более высокая вязкость по Муни базового полимера не обеспечивают требуемых характеристик.

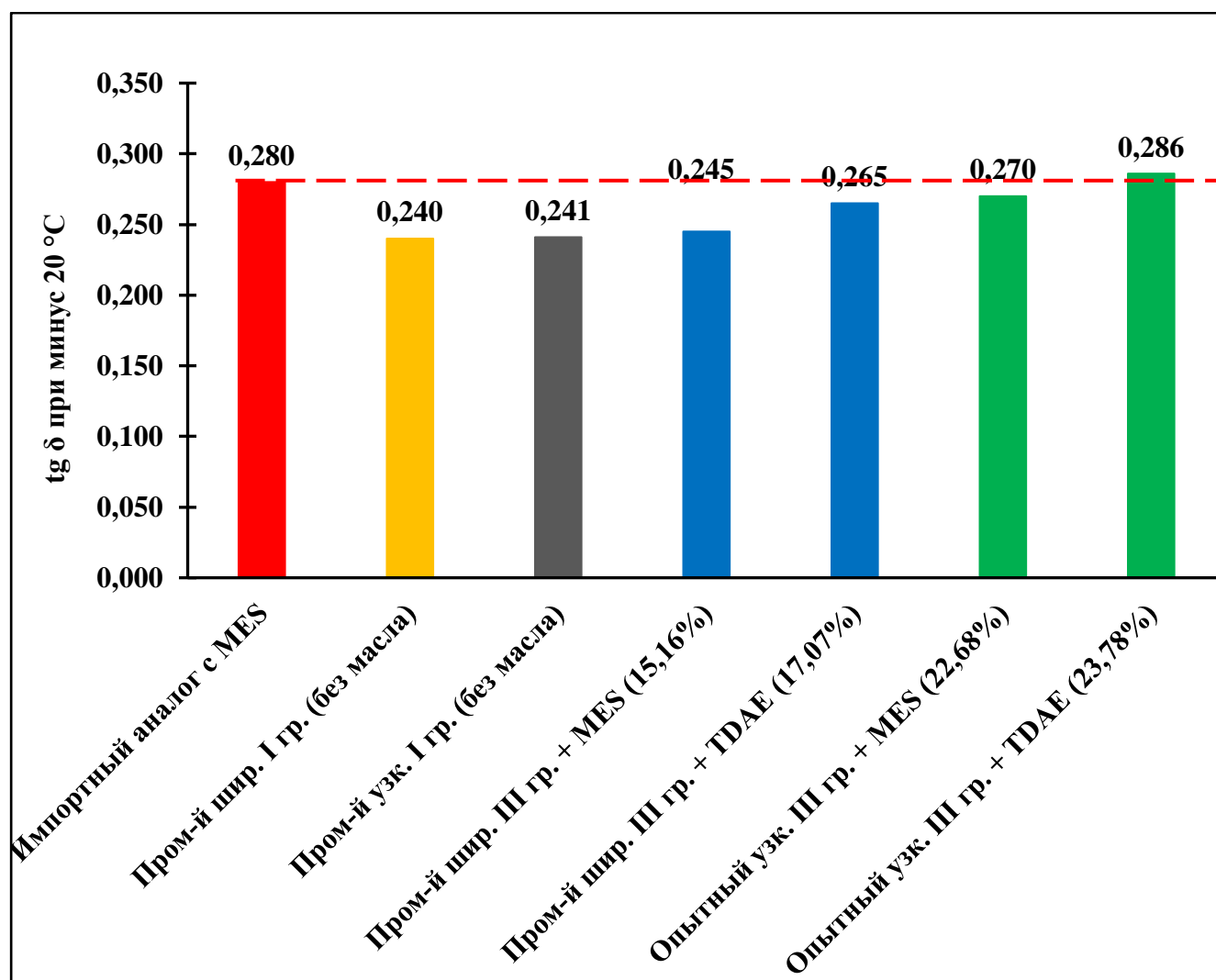


Рисунок 3.28 – Значение tg δ при минус 20°C для вулканизатов на основе маслонеполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

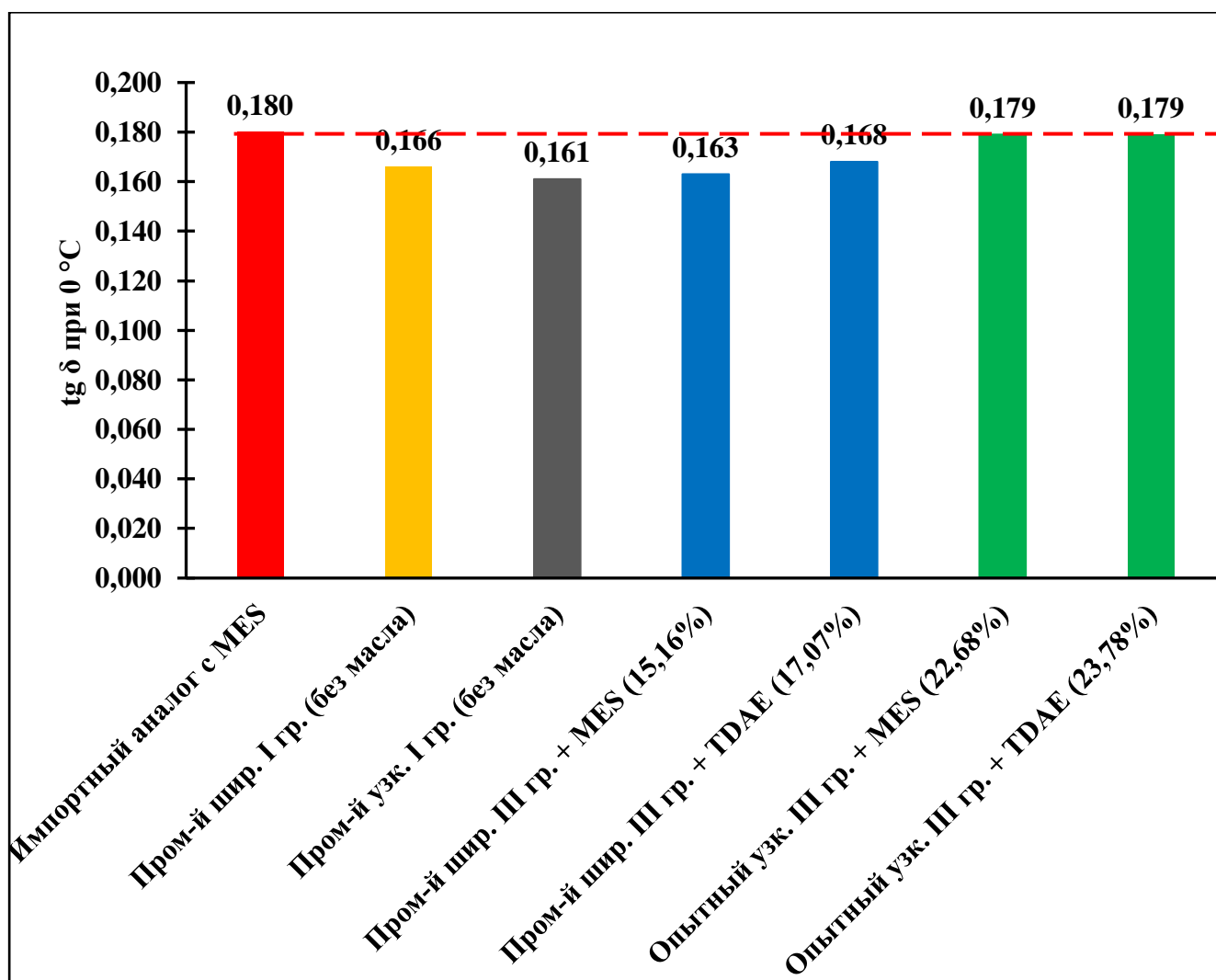


Рисунок 3.29 – Значение  $\text{tg } \delta$  при  $0^\circ\text{C}$  для вулканизатов на основе маслонеполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с неполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

При рассмотрении показателей « $\text{tg } \delta$  при  $-20^\circ\text{C}$ » и « $\text{tg } \delta$  при  $0^\circ\text{C}$ » (Рисунки 3.28-3.29), характеризующих сцепление покрышки на заснеженной и мокрой дороге соответственно, выявлено, что опытные вулканизаты на основе маслонеполненных опытных СКДН III группы по обоим показателям превосходят маслонеполненные образцы на основе промышленного широкодисперсного СКДН III группы и неполненных серийных СКДН I группы.

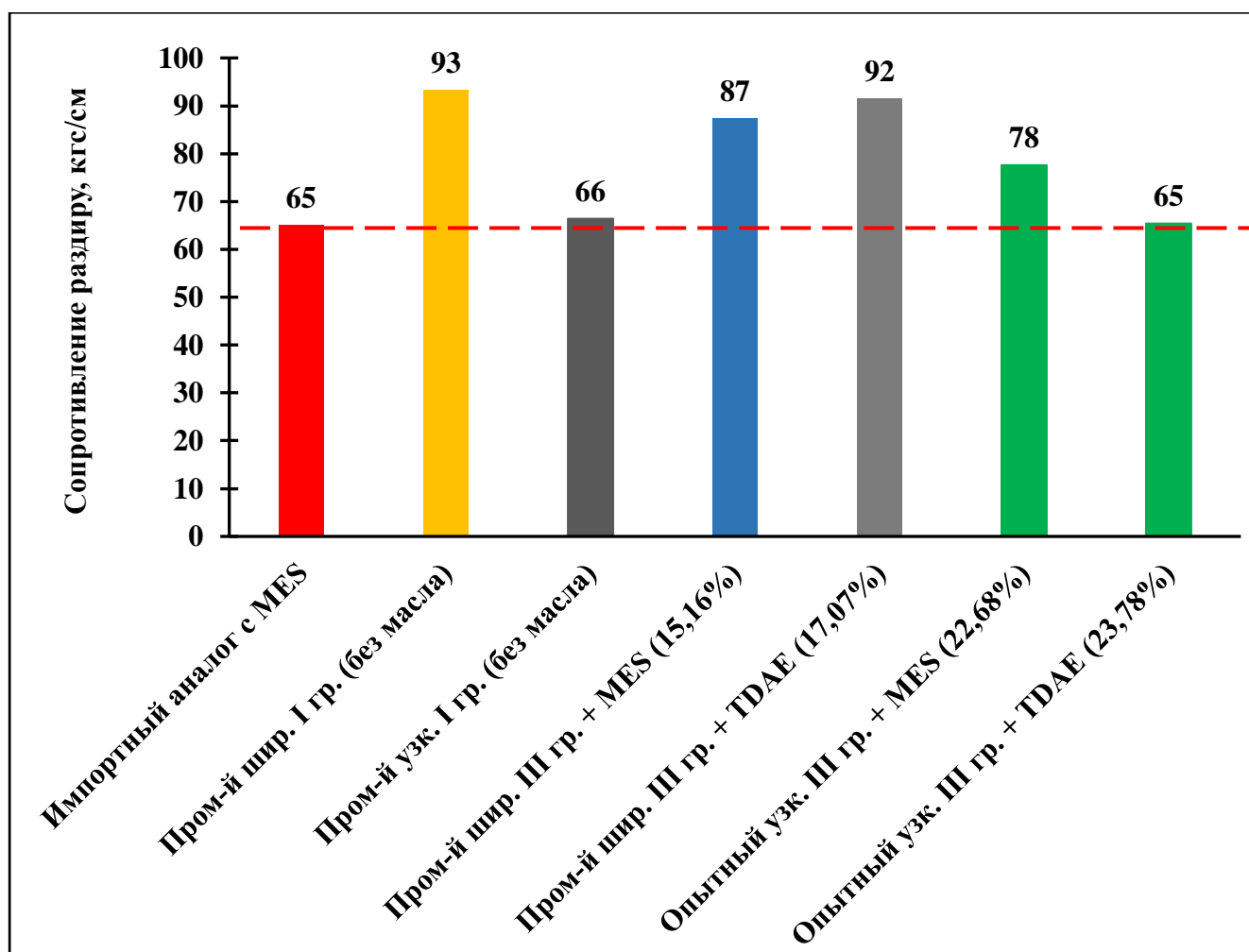


Рисунок 3.30 – Значение сопротивления раздиру для вулканизатов на основе маслонаполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

Относительно показателя сопротивления раздиру (Рисунок 3.30) выявлено, что все представленные опытные вулканизаты, не уступают импортному аналогу.



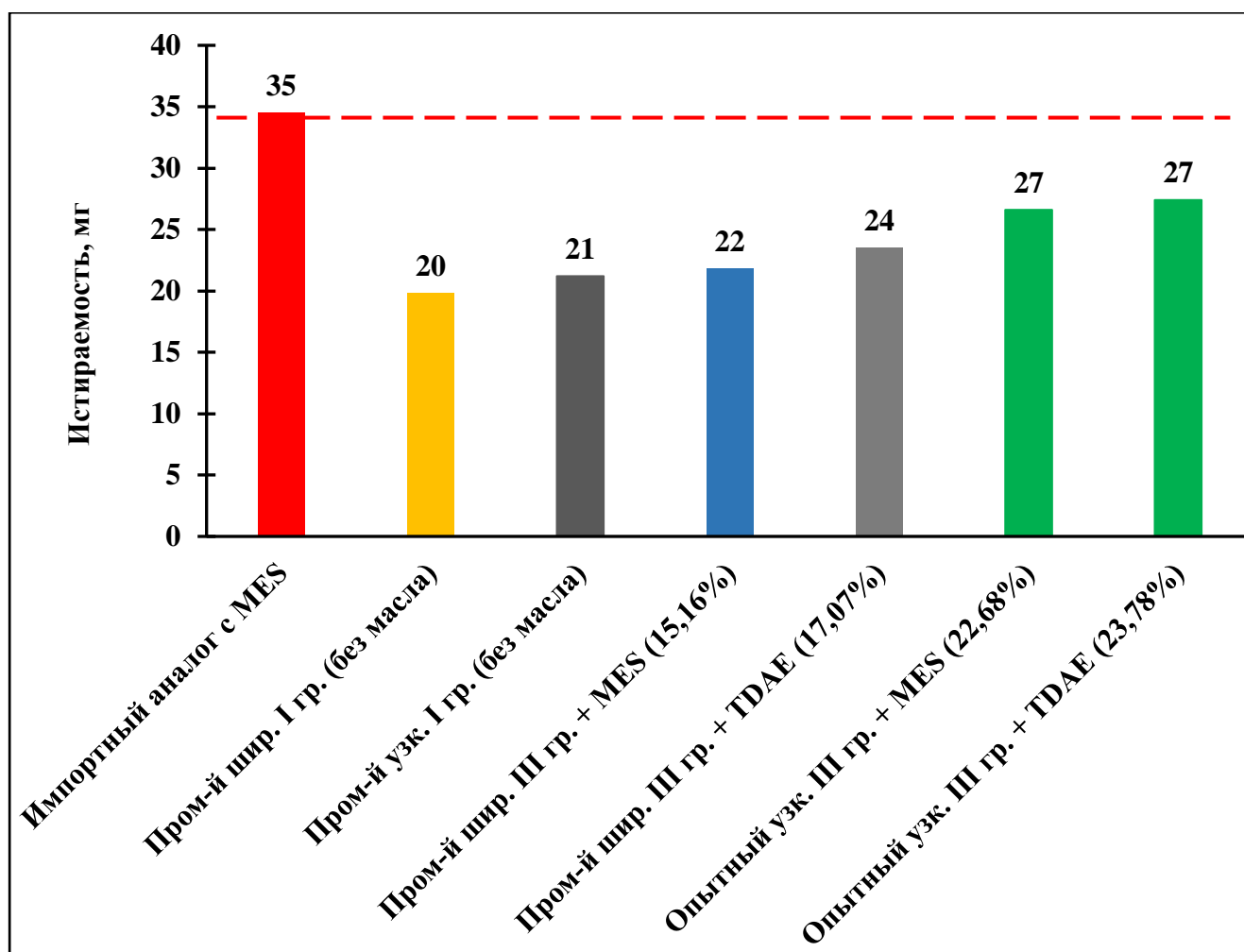


Рисунок 3.31 – Значение истираемости для вулканизатов на основе маслonaполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

При анализе истираемости (Рисунок 3.31) все образцы, существенно превосходят зарубежный аналог на 22÷37%. Также стоит заметить, что вулканизаты, представленные на основе маслonaполненных промышленных СКДН III группы характеризуются практически идентичным уровнем относительно контрольных ненаполненных образцов. В случае с опытными СКДН III группы с MES и TDAE отмечен незначительный прирост относительно маслonaполненных промышленных СКДН III группы, что связано с большим содержанием в них масел.

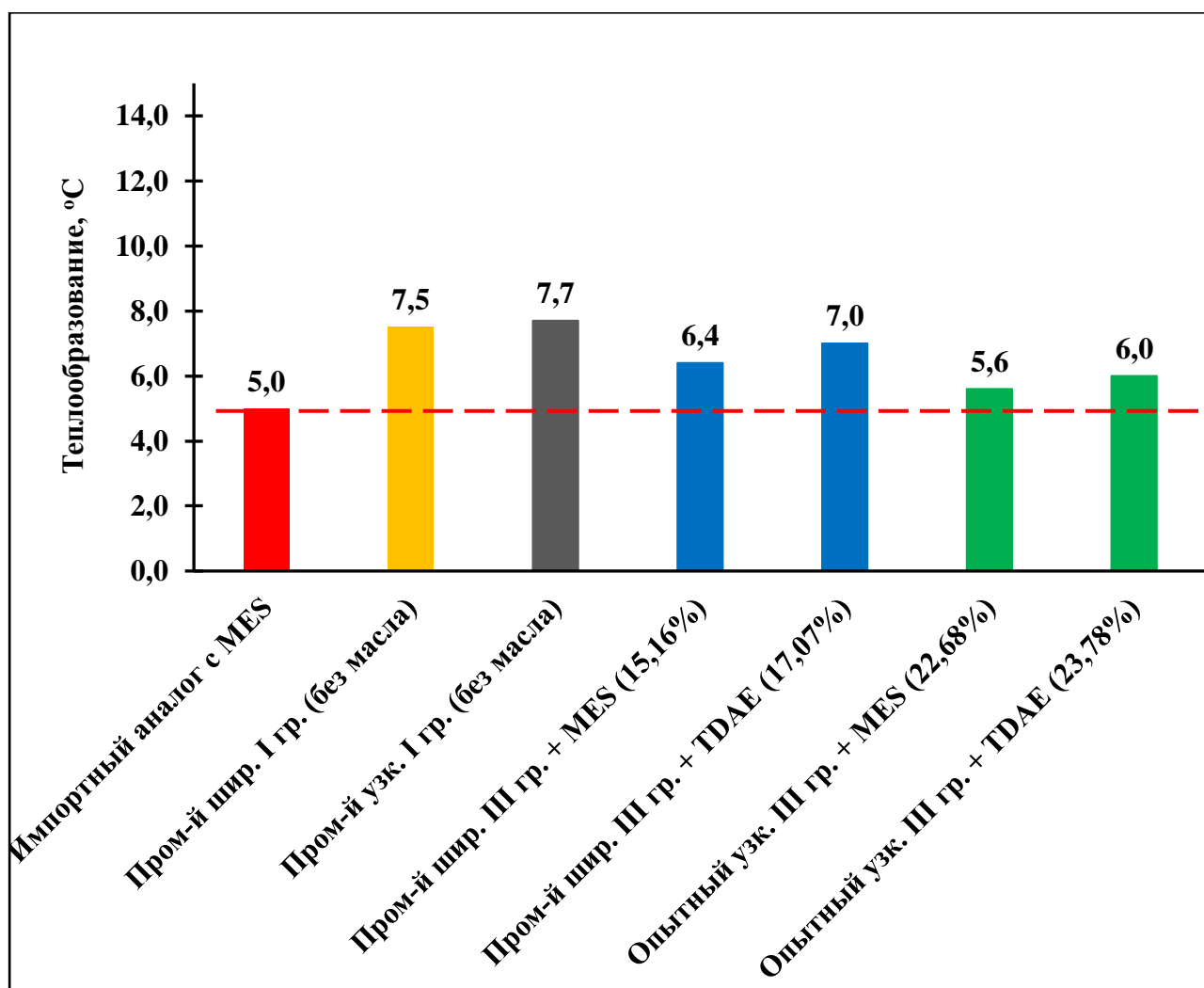


Рисунок 3.32 – Значение теплообразования для вулканизатов на основе маслонаполненных образцов промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного III группы в сравнении с ненаполненными промышленными образцами и зарубежным аналогом

Относительно теплообразования (Рисунок 3.32) в случае всех опытных образцов отмечен незначительный прирост показателя в сравнении с зарубежным аналогом, причем для опытных вулканизатов с маслами MES и TDAE разница менее существенна.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

– маслонаполненные образцы на основе опытного узкодисперсного СКДН III группы в сравнении с промышленным СКДН III группы характеризуются большим содержанием масел при идентичной исходной вязкости, что означает снижение себестоимости каучука в сравнении с промышленным СКДН III группы;

– опытные узкодисперсные СКДН III группы, наполненные маслами MES и TDAE по уровню дозировки масел (22,68% мас. и 23,78% мас. соответственно) приближены к импортному аналогу (27,3% мас.), при этом имея меньшую исходную вязкость по Муни, что позволит получать каучук с меньшими затратами в процессе выделения базового полимера на существующем оборудовании производств;

– опытные узкодисперсные образцы СКДН III группы получены на основе опытного каталитического комплекса, который в сравнении с текущим характеризуется меньшим количеством компонентов и общей долей МОС. При этом при синтезе эластомера используется меньшее количество катализатора, что позволяет снизить себестоимость каучука;

– вулканизаты, полученные на основе опытных маслонеполненных узкодисперсных СКДН III группы обладают идентичным уровнем прочностных свойств в сравнении с остальными образцами, по теплообразованию приближены к зарубежному аналогу, при этом превосходя его по таким показателям, как «стираемость», «сопротивлению по раздиру», потери на качение при 60°C, сцепление на мокрой и заснеженной дороге («tgδ при 0°C» и «tgδ при минус 20°C» соответственно).

### **3.4.5 Исследование плотности вулканизационной сетки**

Согласно методике, приведенной в разделе 2.4, проведены опыты по определению плотности вулканизационной сетки. В результате получены данные по набуханию сетки вулканизатов, полученных на основе образцов неодимового цис-1,4-полибутадиена с различной полидисперсностью. Результаты представлены в таблице 3.16.

Анализ полученных данных показал, что уровень молекулярных характеристик в исходном каучуке, а также различные дозировки масел не влияют на плотность образованной вулканизационной сетки.

Таблица 3.16 – Значения плотности вулканизационной сетки для промышленного СКДН III группы и опытного узкодисперсного СКДН III группы

Наименование каучука	Содержание и тип масла	$\alpha_{ср}$ , %	$\varphi$	$\varphi_0$	$\chi$	$M_c$	$N_c$
Промышленный СКДН III группы	Исходный (без масла)	181,55	0,0052	0,0044	0,3723	28298,01	0,0000322
	+15,16% MES	166,53	0,0056	0,0048	0,3725	25984,05	0,0000350
	+17,07% TDAE	157,88	0,0060	0,0051	0,3727	24650,58	0,0000369
Опытный СКДН III группы	Исходный (без масла)	169,85	0,0055	0,0047	0,3725	26495,35	0,0000343
	+22,68% MES	166,06	0,0057	0,0049	0,3725	25911,28	0,0000351
	+23,78% TDAE	161,45	0,0058	0,0050	0,3726	25200,84	0,0000361

### 3.5 Расчет ориентировочной стоимости маслонаполненных «неодимовых» цис-1,4-полибутадиенов

С целью обоснования экономической целесообразности получения маслонаполненных «неодимовых» полибутадиенов проведены ориентировочные расчеты стоимости синтезированных опытных каучуков. Согласно полученным данным [176], в зависимости от марки стоимость ненаполненных каучуков по состоянию на август 2023 года варьировалась в диапазоне от 193830 руб./т до 206115 руб./т. Стоимость очищенных нефтяных масел производства АО «Управляющая компания Биохимического холдинга ОРГХИМ» с учетом доставки до железнодорожной станции «Биклянь» в случае с MES составила 137498 руб./т., в случае с TDAE – 81720 руб./т. Сравнительная стоимость различных марок каучуков и нефтяных масел приведена в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Стоимость ненаполненных каучуков СКДН и нефтяных масел

Наименование	Стоимость, руб./т
Промышленный широкодисперсный СКДН III группы	206 115
Промышленный широкодисперсный СКДН I группы	193 830
Промышленный узкодисперсный СКДН I группы	197 715
Опытный узкодисперсный СКДН III группы	206 115
Norman 132 (MES)	137 498
Norman 346 (TDAE)	81 720

\*стоимость исходного опытного каучука принята равной промышленному отечественному аналогу каучука

На основании указанных цен рассчитана стоимость маслонаполненных «неодимовых» СКДН с маслами MES и TDAE. Результаты приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Сравнительная оценка стоимости маслонаполненных «неодимовых» СКДН III группы в сравнении с ненаполненными марками СКДН I группы

Наименование каучука	Содержание масла, % мас.	Стоимость масла, руб.	Содержание каучука, % мас.	Стоимость каучука, руб.	Суммарная стоимость, руб./т	Наименование ненаполненного каучука	Стоимость, руб./т	Разница в сравнении с ненаполненной маркой, руб./т
Промышленный широкодисперсный СКДН III группы +MES	15,16	20 844,70	84,84	174 867,97	195 712,66	Промышленный широкодисперсный СКДН I группы	193 830,00	+1 882,66
Промышленный широкодисперсный СКДН III группы +TDAE	17,07	13 949,62	82,93	170 931,17	184 880,79			- 8 949,21
Опытный узкодисперсный СКДН III группы +MES	22,68	31 184,55	77,32	159 368,12	190 552,66	Промышленный узкодисперсный СКДН I группы	197 715,00	- 7 162,34
Опытный узкодисперсный СКДН III группы +TDAE	23,78	19 433,04	76,22	157 100,85	176 533,90			- 21 181,10

Согласно полученным данным выявлено, что в случае с промышленным широкодисперсным СКДН III группы оптимальным для наполнения является масло TDAE, в случае с опытным узкодисперсным СКДН III группы возможно применение обоих типов масел, но в особенности стоит отметить масло TDAE, при котором стоимость маслонаполненного каучука ниже ненаполненного на 21 181,1 руб./т.

**Заключение по лабораторным испытаниям протекторной резиновой смеси с применением опытных маслонаполненных образцов каучука СКДН производства ПАО «Нижнекамскнефтехим»**

С целью оценки влияния маслонаполненных образцов неодимового бутадиенового каучука на технологические и эксплуатационные свойства резин в ООО «НТЦ «Кама» проведены расширенные лабораторные испытания резиновых смесей на их основе в сравнении с серийными образцами.

От Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим» в ООО «НТЦ «Кама» предоставлены опытные маслонаполненные образцы каучука СКД 563 НП:

- СКД 563 НП +22,68% MES (образец №1);
- СКД 563 НП +23,78% TDAE (образец №2).

и рефересные образцы:

- промышленный маслонаполненный аналог с MES (образец №3);
- промышленный СКД 544 (без масла) (образец №4);
- промышленный СКД 544 НП (без масла) (образец №5).

Характеристики образцов приведены в таблице 1 Приложения.

В Физико-механической лаборатории Испытательного центра ООО «НТЦ «Кама» на основе каучуков изготовлены протекторные резиновые смеси по действующей рецептуре по двухстадийному режиму смешения в лабораторном смесителе в сравнении с рефересными образцами. В полученных резиновых смесях определяли реологические свойства невулканизованных смесей и проводили оценку различных показателей для вулканизатов. Результаты представлены в таблице 2 Приложения.

По параметру «tg  $\delta$  при 60°C» опытные образец №1 (СКД 563 НП +22,68% MES) и образец №2 (СКД 563 НП +23,78% TDAE) находятся на уровне серийных ненаполненных СКДН и превосходят образец №3 (промышленный маслонаполненный аналог с MES).



По реологическим свойствам – у резиновых смесей с применением опытных образцов каучука выше максимальный крутящий момент относительно образца №3 и сопоставимый с серийными ненаполненными каучуками.

По свойствам вулканизатов резиновые смеси с применением опытных образцов по прочностным показателям находятся на одном уровне с образцом №3, по параметру «Сопротивление раздиру» превосходят образец №3 и образец №5. По теплообразованию опытные маслonaполненные СКДН имеют сопоставимый уровень с референсными образцами.

**Вывод:**

По результатам проведенных работ сделаны следующие выводы:

- в отношении показателя « $\text{tg } \delta$  при  $60^\circ\text{C}$ » опытные маслonaполненные образцы находятся на одном уровне с серийными ненаполненными СКДН и превосходят импортный маслonaполненный аналог, выпускаемый в промышленности;
- по прочностным свойствам опытные образец №1 и образец №2 находятся на одном уровне с промышленным маслonaполненным аналогом при несущественной разнице с серийными ненаполненными СКДН;
- полученные образцы маслonaполненных неодимовых цис-1,4-полибутадиенов представляют практический интерес и могут быть рекомендованы к применению в промышленных рецептурах шин.

Главный технолог ООО «НТЦ «Кама»

  
Э.А. Горелова  
«Национальный научно-исследовательский центр по разработке шин»  
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
ИНН 5601049267  
ДЛЯ  
ДОКУМЕНТОВ

Характеристика образцов неидиомовых бутадиеновых каучуков (приложение от ПАО «НКНХ»)

Таблица 1

Показатели	СКД 544	СКД 544НП	Импортный аналог* с MES	СКД 563НП*
Вязкость по Муни, МБ (1+4) 100°С, усл. ед.	42,2	43,0	79,8	70,4
Массовая доля цис-1,4-звеньев, %	95,7	96,2	96,1	96,8
$M_n \times 10^{-3}$	119	146	202	195
$M_w \times 10^{-3}$	386	372	524	526
$M_z \times 10^{-3}$	1188	1230	1180	1183
$M_w/M_n$	3,23	2,54	2,60	2,70

\* – результаты приведены для исходных каучуков

Главный технолог ООО «НТЦ «Кама»



Э.А. Горелова



Результаты физико-механических испытаний протекторной резиновой смеси  
грузовых шин

Таблица 2

Название пробы	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5
Показатели смешения					
Вязкость резиновой смеси, ед. Муни	82,8	80,6	74,1	80,8	85,0
tg $\delta$ при 60 °С	0,152	0,158	0,173	0,153	0,155
Реометрические показатели: 160°С×30 минут					
M <sub>L</sub> , dN·m	3,8	3,6	3,2	3,4	3,7
M <sub>H</sub> , dN·m	22,0	21,2	19,9	22,0	22,5
t <sub>S1</sub> , мин	1,8	1,9	1,8	1,4	1,4
t <sub>50</sub> , мин	3,0	3,1	3,0	2,6	2,6
t <sub>90</sub> , мин	4,6	4,7	4,5	4,0	4,0
Режим вулканизации: 150°С×30'					
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2,9	2,9	2,7	2,9	3,1
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	12,0	12,1	11,4	12,5	12,9
Условная прочность при разрыве, МПа	19,8	19,9	20,0	21,7	21,5
Относительное удлинение при разрыве, %	453	455	472	450	450
Сопротивление раздиру, кН/м	93	94	86	92	88
Истираемость, мг	29	28	32	24	22
Твердость по Шору А, ед.	58	57	57	57	58
Эластичность по отскоку при 23°С /70°С	48/60	46/58	48/58	50/58	50/59
Теплообразование, °С	11,4	11,9	11,7	12,7	13,3

Главный технолог ООО «НТЦ «Кама»

 Э.А. Горелова  


## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Получен линейный неодимовый цис-1,4-полибутадиен с высокой вязкостью по Муни и низким коэффициентом полидисперсности, наполненный высокоароматическими неканцерогенными маслами отечественного производства.
- 2) Установлены оптимальные дозировки масел для данного каучука: в случае с маслом MES – 22,68% мас., в случае с TDAE – 23,78 % мас.
- 3) Установлено влияние полидисперсности каучука СКДН на взаимодействие с высокоароматическими маслами MES и TDAE, позволяющее оптимизировать содержание масел в каучуке для получения резин с улучшенными физико-механическими и упруго-гистерезисными свойствами.
- 4) Вулканизаты, полученные на основе опытных узкодисперсных маслonaполненных СКДН III группы в сравнении с ненаполненными промышленными СКДН I группы имеют лучшее сцепление на заснеженной (tg при -20°C) на 10÷16% и мокрой дороге (tg при 0°C) на 7÷10% и обладают идентичным с ними уровнем прочностных свойств, по теплообразованию приближены к зарубежному аналогу, при этом превосходя его по таким показателям, как «стираемость» - на 20%, «сопротивлению по раздиру» - на 19% (в случае с MES), «tgδ при 60°C» – на 5÷9%.
- 5) По итогам проведенного расчета стоимости опытных узкодисперсных маслonaполненных СКДН III группы отмечено снижение показателя относительно промышленной ненаполненной марки узкодисперсного СКДН I группы на 8 949 руб/т (в случае с MES) и 21 181 руб/т (в случае с TDAE).
- 6) В ООО «НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижнекамскшина» проведены испытания маслonaполненных образцов на основе опытного узкодисперсного СКДН III группы в протекторе грузовых шин, по итогам которых получены положительные результаты. Разработанные образцы рекомендованы к применению в промышленных рецептурах грузовых шин.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ММР – молекулярно-массовое распределение;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

АОС – алюмоорганическое соединение;

ГСС – галогенсодержащее соединение;

ТИБА – триизобутилалюминий;

НН – неodeканоат неодима;

ДИБАГ – диизобутилалюминийгидрид;

ЭАСХ – этилалюминийсесквихлорид;

ИБАСХ – изобутилалюминийсесквихлорид;

МАО – метилалюмоксан;

СКДН – цис-1,4-полибутадиен, полученный на неодимовой каталитической системе;

ТИБА – триизобутилалюминий гидрид;

ТГФ – тетрагидрофуран;

$k_p$  – константа роста цепи;

Hal – галоген;

МПБ – малеинизированный низкомолекулярный полибутадиен;

$T_{тек}$  – температура текучести;

$T_{ст}$  – температура стеклования;

$T_{кип.}$  – температура кипения;

$T_{всп.}$  – температура вспышки;

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды;

СК – синтетический каучук;

РТИ – резинотехнические изделия;

TDAE – treatment distillate aromatic extract – очищенный дистиллятный ароматический экстракт;

MES – mild extract solvate – сольват слабой экстракции;

TRAE – treatment residual aromatic extract – очищенный остаточный ароматический экстракт;

NAP – naphthenic oil – нафтенное масло;

VLIC – Ассоциация Европейской Резиновой Промышленности;

ЕС – Европейский Союз;

REACH – Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals – регламент Европейского Союза;

NLP – немаркированные масла;

НТЦ – Научно-технологический центр;

ИК – инфракрасный;

ГПХ – гель-проникающая хроматография;

$M_n$  – среднечисловая молекулярная масса;

$M_w$  – среднемассовая молекулярная масса;

$M_z$  – среднеседиментационная молекулярная масса;

$M_w/M_n$  – полидисперсность (полимолекулярность).

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большой справочник резинщика : в 2 частях. Часть 1. Каучуки и ингредиенты / под ред.: С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – Москва : ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.; ил. – Текст : непосредственный.
2. Каталитическая полимеризация диенов / Ю. Б. Монаков, Г. А. Толстиков. – Москва : Наука, 1990. – 211 с. – Текст : непосредственный.
3. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение / Ф. Е. Куперман. – Москва : Научно-технический центр НИИШП, 2009. – 607 с. – Текст : непосредственный.
4. The characteristics of lanthanide coordination catalysts and the *cis*-polydienes prepared therewith / Z. Shen, [и др.]. – Текст : непосредственный // Polymer Science Polymer Chemistry. – 1980. – V. 18. – N12. – P. 3345-3357.
5. А.с. 726110 СССР / Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, А. С. Безгина, [и др.]. – [Б.м.] : [б. и.], 1980. – № 13. – С. 131. – Текст : непосредственный.
6. Патент № 58-61107 Япония / Я. Такэути, М. Сакакибара, И. Хаттори, [и др.]. – 1983; РЖХим. – 1984. – № 12. – С308П. – Текст : непосредственный.
7. Патент 2848964 ФРГ, МПК C08F 36/04; C08F 4/00; C08F 4/52; C08F 4/60; C08F 4/72; C08F 136/06. Catalyst, its manufacture and its use in the solution-polymerisation of conjugated dienes : № 19782848964 : заявл. 11.11.78; опубл. 22.05.80 / Sylvester G., Witte J., Marwede G. ; заявитель и патентообладатель Bayer AG. – Текст : непосредственный.
8. Throckmorton M.C. Comparison of cerium and other transition metal catalyst systems for preparing very high *cis*-1,4-polybutadiene / M.C. Throckmorton. – Текст : непосредственный // Kautsch. Gummi Kunstst. – 1969. – В.22. – №6. – P.293-297.
9. Патент 1812935 ФРГ, МПК C08F 36/04, C08D 3/06. Process for the polymerization of diolefins with a catalyst comprising alkylaluminum compounds, group III-B organo metal compounds and organoaluminum fluoride compounds : №19681812935 : заявл. 02.12.68 : опубл. 21.08.69 / Morford C., Mournighan R.E. ; заявитель и

- патентообладатель The Goodyear Tire and Rubber Company. – Текст : непосредственный.
10. Патент 2011543 ФРГ, МПК C08F 36/04, B01J 11/00. Polymerization of diolefines : №19702011543 : заявл. 06.03.70: опубл. 15.10.70 / Throckmorton M. C., Mournighan R. E. ; заявитель и патентообладатель The Goodyear Tire and Rubber Company. – Текст : непосредственный.
11. Патент 3657205 США, МПК C08D 1/14, C08D 3/08, C08D 3/12. Preparation of high 1,4-polybutadienes : №69468 : заявл. 03.09.70 : опубл. 18.04.72 / Throckmorton M.C. ; заявитель и патентообладатель Goodyear Tire and Rubber Company. – 5 с. – Текст : непосредственный.
12. Влияние условий синтеза на молекулярные характеристики изопренового каучука, полученного на трехкомпонентной, каталитической системе / А. А. Берг, [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. 20. – № 4. – С. 295-299.
13. Patent 60-23406 Japan / Asahi Chem. Ind. co. ltd. 1985; Chem. Abstr. – 1985. – Vol. 103, N4.23637x. – Текст : непосредственный.
14. Патент 2833721 ФРГ, МПК C08F36/00, C08F36/04, C08F4/00, C08F4/54, C08F4/60, C08F4/62, C08F. Process for the polymerization of 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, isoprene or 2,3-dimethylbutadiene or for the copolymerization of mixtures of these aliphatic conjugated diolefins : №19782833721 : заявл. 01.08.78 : опубл. 08.02.79 / Pedretti U., Lugli G., Poggio S., Mazzei A. ; заявитель и патентообладатель Anic SpA. – Текст : непосредственный.
15. Патент 2399447 Франция, МПК C08F36/00, C08F36/04, C08F4/00, C08F4/54, C08F4/60, C08F4/62, C08F. Process for the polymerization and the copolymerization of diolefin and means used for this process : № 19780728: заявл. 28.07.87 : опубл. 18.06.82 / Pedretti U., Lugli G., Poggio S., Mazzei A.; заявитель и патентообладатель Anic SpA. – Текст : непосредственный.
16. Полимеризация диенов на лантаноидсодержащих каталитических систем / Марина, Н. Г., [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения – 1984. – Т. 26 (А). – № 6. – С. 1123-1138.

17. Стереоспецифичность систем на основе алкоголятов и карбоксилатов неодима в комбинации с  $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$  при полимеризации диенов / Н. Н. Чигир, [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 25. – № 1. – С. 47-48.
18. Патент 2830080 ФРГ, МПК C08F 236/06. Catalyst, the production and use thereof for solution-polymerization of butadiene : № 19782830080 : заявл. 08.07.78 : опубл. 17.01.80 / Sylvester G., Witte J., Marwede G.; заявитель и патентообладатель Bayer AG. – Текст : непосредственный.
19. Патент 0127236 ЕС, МПК C08F 136/06, C08F 2/02, C08F 4/52. Butadiene polymerisation process : № 84200716.3 : заявл. 17.05.84 : опубл. 15.07.87 / Carbonaro A., Gordini S., Donate M., Cucinella S. ; заявитель и патентообладатель ENICHEM ELASTOMERI S.p.A. – 11 с. – Текст : непосредственный.
20. Патент 2109753 РФ, МПК C08F36/04, 136/06, 236/06. Способ получения диенового каучука: №96102953/04: заявл. 14.02.96: опубл. 27.04.98 / Калистратова В. В., Марков Б. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 7 с. – Текст : непосредственный.
21. Патент 1342719 КНР, МПК C08F 36/06; C08F 4/52. Rare-earth catalyst system and its catalytic bis polymerizing process for butadiene: №01128289.4 : заявл. 12.10.01 : опубл. 03.04.02 / Jiang L., Zhang X., Liu X. ; заявитель и патентообладатель Changchun Institute of Applied Chemistry of CAS. – 12 с. – Текст : непосредственный.
22. Патент 1347923 КНР, МПК C08F 36/06; C08F 4/52. Rare earth catalytic system and butadiene polymerizing process : №01128284.3 : заявл. 12.10.01 : опубл. 08.05.02 / Jiang L., Zhang X., Liu X. ; заявитель и патентообладатель Changchun Institute of Applied Chemistry of CAS. – 13 с. – Текст : непосредственный.
23. Патент 2267497 РФ, МПК C08F 4/52; C08F 36/06; B01J 37/04. Способ получения катализатора полимеризации бутадиена и сополимеризации бутадиена с сопряженными диенами : №2003136989/04 : заявл. 22.12.03 : опубл. 10.01.06 / Кормер В. А., Дроздов Б.Т., [и др.] ; заявители и патентообладатели ОАО

«Нижекамскнефтехим», ФГУП «НИИСК» имени академика С.В. Лебедева. – 6 с. – Текст : непосредственный.

24. Патент 2499803 РФ, МПК C08F 36/04, C08F 136/04, C08F 4/44, C08F 4/52. Способ получения полидиенов : №2008151961/04 : заявл. 26.12.08 : опубл. 27.11.13 / Стивен Л., М. Кевин МакК, Поултон Д. Т. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 30 с. – Текст : непосредственный.
25. Патент 2505552 РФ, МПК C08F 36/04, C08F 36/06, C08F 4/72, C08F 4/06. Катализаторы для получения цис-1,4-полидиенов: №2011102000/04 : заявл. 09.06.09 : опубл. 27.01.14 / Цинь Ц., Поултон Д. Т. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 27 с. – Текст : непосредственный.
26. Патент 2049092 РФ, МПК C08F 4/12, 4/44, 36/06. Способ получения катализатора цис-(со)полимеризации сопряженных диенов : № 5002905/05 : заявл. 19.09.91 : опубл. 27.11.95 / Глебова Н. Н., Гольштейн С. Б., [и др.]; заявители Глебова Н. Н., Гольштейн С. Б., [и др.], патентообладатель Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева. – 7 с. – Текст : непосредственный.
27. Патент 2091400 РФ, МПК C08F 136/08, C08F 002/38. Способ получения цис-1,4-полиизопрена : № 2266621/04 : заявл. 01.11.79 : опубл. 27.09.97 / Бубнова С. В., Андреев В. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГУП НИИСК имени академика С. В. Лебедева. – 7 с. – Текст : непосредственный.
28. Патент 2061546 РФ, МПК C08F 136/08, C08F 004/16. Способ получения катализатора полимеризации изопрена : № 94039382/04 : заявл. 19.10.94 : опубл. 10.06.96 / В. С. Бодрова, В. А. Кормер, [и др.] ; заявители и патентообладатели ФГУП НИИСК имени академика С.В. Лебедева, ЗАО «Каучук». – 9 с. – Текст : непосредственный.
29. Патент 2438981 РФ, МПК C01F 17/00. Способ получения спиртовых сольватов хлоридов редкоземельных элементов : №2008112503/05 : заявл. 31.03.08 : опубл. 10.01.12 / Васильев В. А., Бодрова В. С., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГУП НИИСК имени академика С. В. Лебедева. – 8 с. – Текст : непосредственный.



30. Патент 2468995 РФ, МПК C01F 17/00, C08F 4/44, B01J 37/04. Способ получения спиртового сольвата хлорида неодима : №2011123051/05 : заявл. 07.06.11 : опубл. 10.12.12 / Жаворонков Д. А., Морозов Ю. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Синтез-Каучук». – 9 с. – Текст : непосредственный.
31. Патент 2684282 РФ, МПК C08F 4/44, C01F 17/00, C08F 136/06. Способ получения катализатора полимеризации бутадиена : № 2018123241 : заявл. 26.06.18 : опубл. 05.04.19 / Левковская Е. И., Новикова Е. С., Сендерская Е. Е., Чернявский Г. Г. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИСК» имени академика С.В. Лебедева. – 7 с. – Текст : непосредственный.
32. Патент 2422468 РФ, МПК C 08 F 036/06, C 08 F 136/06, C 08 F 004/44. Способ получения полимеров и сополимеров сопряженных диенов (варианты) : № 2009149601/04 : заявл. 30.12.09 : опубл. 27.06.11 / В. М. Бусыгин, Х. Х. Гильманов, [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижекамскнефтехим». – 20 с. – Текст : непосредственный.
33. Патент 2267355 РФ, МПК B01J 37/04, B01J 23/10, C08F 36/06, C08F 136/06, C08F 4/52. Способ получения катализатора полимеризации бутадиена и сополимеризации бутадиена с сопряженными диенами : №2003136988/04 : заявл. 22.12.03 : опубл. 10.01.06 / Кормер В. А., Дроздов Б. Т., [и др.] ; заявители и патентообладатели ОАО «Нижекамскнефтехим», ФГУП «НИИСК» имени академика С.В. Лебедева. – 6 с. – Текст : непосредственный.
34. Патент 2361888 РФ, МПК C08F36/06, C08F36/08, C08F4/44. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации сопряженных диенов : №2007144463/04 : заявл. 29.11.07 : опубл. 20.07.09 / Бусыгин В. М., Гильманов Х. Х., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижекамскнефтехим». – 18 с. – Текст : непосредственный.
35. Патент 4461883 США, МПК C08F 2/06; C08F 4/14; C08F 4/52. Process for producing conjugated diene polymer using a solubilized lanthanum carboxylate catalyst : №387780 : заявл. 14.01.82 : опубл. 24.07.84 / Т. Yasumasa, S. Tooru, S. Mitsuhiko ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 9 с. – Текст : непосредственный.

36. Патент 4429089 США, МПК C08F 4/72, C08F 36/04. Polymerizing and copolymerizing diolefines, and means therefor : № 283615 : заявл. 15.07.81 : опубл. 31.01.84 / Ugo P., Gabriele L., Sergio P., Alessandro M. ; заявитель и патентообладатель Anic, S.p.A. – 8 с. – Текст : непосредственный.
37. Патент 1539199 СССР, МПК C08F 4/42, 136/06. Каталитическая композиция для полимеризации бутадиена : №4290067/31-05 : заявл. 27.07.87 : опубл. 30.01.90 / Азизов А. Г., Агаева Э. У., Самедова Г. Ф., Насиров Ф. А. ; заявитель и патентообладатель Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева. – 3 с. – Текст : непосредственный.
38. Патент 2440371 РФ, МПК C08F 136/06. Способ получения цис-1,4-полибутадиена : №2009128843/04 : заявл. 27.07.09 : опубл. 20.01.12 / Аминова Г. А.-Б., Мануйко Г. В., [и др.] ; заявители и патентообладатели Дьяконов Г.С., ООО «Центр математического моделирования и разработки технологий». – 7 с. – Текст : непосредственный.
39. Патент 2139298 РФ, МПК C08F 136/06, 4/54. Способ получения цис-1,4-полибутадиена : №98106960/04 : заявл. 07.04.98 : опубл. 10.10.99 / Марков Б. А., Забористов В. Н., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 6 с. – Текст : непосредственный.
40. Патент 2141382 РФ, МПК B01J 37/00, C08F 4/52, 136/04. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации ненасыщенных углеводородов : №98110914/04 : заявл. 08.06.98 : опубл. 20.11.99 / Кормер В. А., Бубнова С. В., Шелохнева Л. Ф., Бодрова В. С. ; заявитель и патентообладатель ГУП НИИСК имени академика С.В. Лебедева. – 6 с. – Текст : непосредственный.
41. Патент 2203289 РФ, МПК C08F 36/06, 136/06, 236/06, 4/44. Способ получения цис-1,4-(со)полимеров сопряженных диенов и (со)полимер, полученный этим способом : № 2002113897/04 : заявл. 29.05.02 : опубл. 27.04.03 / Гусев А. В., Коноваленко Н. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Воронежсинтезкаучук». – 8 с. – Текст : непосредственный.
42. Патент 2263121 РФ, МПК C08F36/06 C08F36/08. Способ получения цис-1,4-диенового каучука : №2003102505/04 : заявл. 30.01.03 : опубл. 27.10.05 /

- Забористов В. Н., Беликов В. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 20 с. – Текст : непосредственный.
43. Патент 2109759 РФ, МПК C08F136/06 C08F4/52 B01J23/10 B01J23/10 B01J105/92. Способ получения цис-1,4-полибутадиена : №96104317/04 : заявл. 01.03.96 : опубл. 27.04.98 / Забористов В. Н., Марков Б. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 5 с. – Текст : непосредственный.
44. Патент 2151777 РФ, МПК C08F 4/44; 136/06; 36/06; 4/42. Способ получения цис-1,4-полибутадиена : №98113375/04 : заявл. 06.07.98 : опубл. 27.06.00 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., Марков Б. А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 6 с. – Текст : непосредственный.
45. Патент 2248845 РФ, МПК B01J 37/04; C08F 04/52, 36/06. Способ получения каталитического компонента, каталитический компонент, способ получения каталитического комплекса, каталитический комплекс, способ получения (со)полимеров бутадиена, (со)полимер бутадиена : №2004113059/04 : заявл. 29.04.04 : опубл. 27.03.05 / Гусев А. В., Коноваленко Н. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Воронежсинтезкаучук». – 15 с. – Текст : непосредственный.
46. Friebe, L. Comparison of Neodymium Versatate, Neodymium Neopentanoate and Neodymium Bis(2-ethylhexyl)phosphate in Ternary Ziegler Type Catalyst Systems With Regard to their Impact in the Polimerization of 1,3-Butadiene / L. Friebe, O. Nuyken, W. A. Obrecht. – Текст : непосредственный // Journal of Macromolecular, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2005. – V.42 (7). – P.839-851.
47. Патент 2301811 РФ, МПК C08F 4/52; C08F 4/54; C08F 36/06. Каталитическая система для получения полибутадиенов, способ ее получения и способ получения полибутадиенов с использованием указанной каталитической системы : №2004136857 : заявл. 25.04.03 : опубл. 27.06.07 / Лобри Ф., Барботен Ф. ; заявители и патентообладатели SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN,

MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. – 18 с. – Текст :  
непосредственный.

48. Патент 1176157 ЕС, МПК C08F 36/06. Polybutadiene with a decreased ratio between solution viscosity and Mooney viscosity : №01116666.7 : заявл. 16.07.01 : опубл. 11.06.03 / Steinhauser N., Obrecht W. ; заявитель и патентообладатель BAYER AG. – 12 с. – Текст : непосредственный.
49. Патент 2605552 РФ, МПК C08F 36/02, C08F 36/06, C08F 4/44, C08F 4/52. Способ получения полидиенов : № 2014124345/04 : заявл. 19.11.12 : опубл. 20.12.16 / Стивен Л., М. Кевин МакК ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 39 с. – Текст : непосредственный.
50. Аксенов В.Н., Мурачев В.Б. Изучение стабильности активных центров при сополимеризации диенов под действием лантанидных каталитических систем / В. Н. Аксенов, В. Б. Мурчаев. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30. – № 6. – С. 431.
51. Бубнова, С. В. Кинетика полимеризации изопрена под влиянием каталитических систем на основе карбоксилатных солей лантаноидов / С. В. Бубнова, А. В. Твердов, В. А. Васильев. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30. – № 7. – С. 1374.
52. Соединения лантаноидов- катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) / Н. Г. Марина, [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т. 33. – № 3. – С. 467.
53. Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, И. М. Давлетбаева, П. А. Кирпичников. — Москва : Химия, КолосС, 2008. – 357 с.: ил. – Текст : непосредственный.
54. Патент 3794604 США, МПК C08D 1/14. Diolefin polymerization catalyst composition : №811261 : заявл. 27.03.69 : опубл. 26.02.74 / М. С. Throckmorton, R. E. Mournighan ; заявитель и патентообладатель The Goodyear Tire & Rubber Company. – 6 с. – Текст : непосредственный.

55. Fischbach, A. Structure–Reactivity Relationships in Rare-Earth Metal Carboxylate-Based Binary Ziegler-Type Catalysts / A. Fischbach, F. Perdih, E. Herdtweck, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – No. 7. – P. 1626–1642.
56. Fischbach, A. Discrete Lanthanide Aryl(alk)oxide Trimethylaluminum Adducts as Isoprene Polymerization Catalysts / A. Fischbach, C. Meermann, G. Eickerling, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – No. 20. – P. 6811–6816.
57. Заявка 20070179267 США, МПК C08F 136/00. Pneumatic tire : № 10/564727 : заявл. 01.07.04 : опубл. 02.08.07 / Eiju S., Yoichi O., Shojiro K., Yasuo W. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 9 с. – Текст : непосредственный.
58. Polymerization of Butadiene with Trialkoxygadolinium Catalyst Systems / E. Kobayashi, J. Shouzaki, D. Aoshima, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Kobunshi Ronbunshu*. – 1992. – Vol. 49. – No. 6. – P. 535–540.
59. Copolymerization of Butadiene and Styrene with a Gadolinium Tricarboxylate Catalyst / E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima, [и др.]. – Текст : непосредственный // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1995. – Vol. 33. – P. 2175–2182.
60. Jia, T. Scandium and Gadolinium Complexes with Aryldiimine NCN Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis on Isoprene and 1,5-Hexadiene Polymerization / T. Jia, S. Xu, L. Huang. – Текст : непосредственный // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 145. – No. 1. – Pp. 182–190.
61. Polymerizations of Butadiene, Isoprene, and 2,3-Dimethylbutadiene by  $Gd(OCOCCL_3)_3-(i-Bu)_3Al-Et_2AlCl$  and the Cis Polymerization Mechanism for Dienes / E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima, [и др.]. – Текст : непосредственный // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1998. – Vol. 36. – P. 2283–2290.
62. Ultimately Specific 1,4-cis Polymerization of 1,3-Butadiene with a Novel Gadolinium Catalyst / S. Kaita, Z. Hou, M. Nashiura, Y. Doi, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Macromol. Rapid Commun.* – 2003. – Vol. 24. – No. 2. – P. 179–184.

63. Kaita, S. An Efficient Gadolinium Metallocene-Based Catalyst for the Synthesis of Isoprene Rubber with Perfect 1,4-Cis Microstructure and Marked Reactivity Difference between Lanthanide Metallocenes toward Dienes As Probed by Butadiene–Isoprene Copolymerization Catalysis / S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko. – Текст : непосредственный // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – No. 16. – P. 5860–5862.
64. Бубнова, С. В. Кинетика полимеризации изопрена под влиянием каталитических систем на основе карбоксилатных солей лантаноидов / С. В. Бубнова, А. И. Твердов, В. А. Васильев. – Текст : непосредственный // *Высокомолекулярные соединения*. – 1988. – Т. 30. – № 7. С. 1374-1379.
65. Porri, L. *Comprehensive Polymer Science* / L. Porri, A. Giarusso. – Текст : непосредственный // Eds. Allen G., Bevington G.C. // Oxford: Pergamon Press. – 1989. – V 4. – Part II. – P. 53-108.
66. Shen, Z. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Shen Z, J. Onyang. – Текст : непосредственный // Elsevier. – 1987. – Ch. 61. – P. 395-428.
67. Соединения лантаноидов- катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) / Н. Г. Марина, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – Т. 33(А). – № 3. – С. 467-496.
68. Монаков, Ю. Б. Полимеризация диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов / Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, З. М. Сабиров. – Текст : непосредственный // *Высокомолекулярные соединения*. – 1994. – Т. 36(А). – № 10. – С. 1680-1697.
69. Патент 2099359 РФ, МПК C08F 36/06, 236/06, 36/04. Способ получения цис-1,4-диенового каучука : № 95104608/04 : заявл. 29.03.95 : опубл. 20.12.97 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 7 с. – Текст : непосредственный.
70. Патент 5844050 США, МПК C08F 8/32. Modified conjugated diene polymer, process for producing same and composition comprising same : №586813 : заявл.

- 29.01.96 : опубл. 01.12.98 / Takahiko F., Kiyoshi I. ; заявитель и патентообладатель Nippon Zeon Corp. – 16 с. – Текст : непосредственный.
71. Патент 2569673 РФ, МПК C08F 4/44, C08F 4/52, C08F 36/04, C08F 36/06, C08F 2/42. Способ получения полидиенов : №2013118586/04 : заявл. 15.09.11 : опубл. 27.11.15 / Стивен Л., М. Кевин МакКоли ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 41 с. – Текст : непосредственный.
72. Патент 2599633 РФ, МПК C08C 19/44, C08C 19/25, C08F 8/30, C08K 5/544. Олимеры, функционализированные сложным эфиром карбоновой или тиокарбоновой кислоты, содержащим силилированную аминогруппу : № 2013147979/04 : заявл. 29.03.12 : опубл. 10.10.16 / Стивен Л. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 45 с. – Текст : непосредственный.
73. Патент 2675540 РФ, МПК C08C 19/30, C08J 3/00, C08L 23/00. Способ получения системы для модификации полидиенов, модифицированные полидиены, резиновые смеси на основе модифицированных полидиенов : № 2017143329 : заявл. 12.12.17 : опубл. 19.12.18 / Ярцева Т. А., Лагунова С. А. ; заявитель и патентообладатель ПАО «СИБУР Холдинг». – 22 с. – Текст : непосредственный.
74. Патент 2692101 РФ, МПК C08F 4/44, C08F 4/52, C08F 36/04, C08F 36/06, C08F 2/42. Способ получения полидиенов : № 2015145544 : заявл. 15.09.11 : опубл. 21.06.19 / Стивен Л., М. Кевин МакКоли ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 38 с. – Текст : непосредственный.
75. Патент 2727714 РФ, МПК C08F 8/30, C08C 19/22, C08F 236/04. Способ получения модифицированных полидиенов, модифицированные полидиены, полученные данным способом, и резиновые смеси на основе полученных полидиенов : № 2016/000763 : заявл. 10.11.16 : опубл. 23.07.20 / Лагунова С.А. ; заявитель и патентообладатель ПАО «СИБУР Холдинг». – 26 с. – Текст : непосредственный.
76. Заявка 2002-030110 Япония, МПК C08F 8/00, C08F 4/602, C08F 36/04, C08K 3/04, C08L 7/00, C08L 9/00, C08L 9/02, C08L 9/06, C08L 23/16, C08L 23/28, C08L 47/00. Modified conjugated diene polymer, preparation method thereof and rubber composition : №2000217032 : заявл. 18.07.00 : опубл. 31.01.02 / Tanaka N., Sone

- Т., Акема Н., Накаюама А. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 18 с. – Текст : непосредственный.
77. Патент 2655029 РФ, МПК C08F 36/04, C08F 4/616. Способ и система катализатора для получения полидиена : №2014147736 : заявл. 26.11.14 : опубл. 25.05.18 / Стивен Л. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 43 с. – Текст : непосредственный.
78. Заявка 2005-008870 Япония, МПК C08F 8/42, C08K 3/04, C08K 3/36, C08L 15/00. Method for producing modified conjugated diene-based polymer and rubber composition : №2004150525 : заявл. 20.05.04 : опубл. 13.01.05 / Tanaka N., Sone T., Tadaki T. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 23 с. – Текст : непосредственный.
79. Патент 2392284 РФ, МПК C08G 77/442, C08C 19/25, C08L 15/00, C08L 83/10. Способ получения модифицированного сопряженного диенового полимера модифицированный сопряженный диеновый полимер, полученная этим способом резиновая композиция, содержащая указанный полимер : №2008117441/04 : заявл. 10.11.09 : опубл. 20.06.10 / Танака Р., Тани К., [и др.] ; заявители и патентообладатели JSR Corp., Bridgestone Corp. – 29 с. – Текст : непосредственный.
80. Патент 2500689 РФ, МПК C08C 19/00, C08F 4/52, C08F 8/46, C08F 36/06, C08F 236/06. Способ получения цис-1,4-полидиенов : №2012121151/05 : заявл. 22.05.12 : опубл. 10.12.13 / Сахабутдинов А. Г., Борейко Н. П., Ахметов И. Г., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижекамскнефтехим». – 12 с. – Текст : непосредственный.
81. Патент 7671136 США, МПК C08F 8/30. Modified polymers prepared with lanthanide-based catalysts : № 11/243874 : заявл. 05.10.05 : опубл. 02.03.10 / Yoichi O., H. Jerrold Miller, Koji M. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 13 с. – Текст : непосредственный.
82. Патент 2437895 РФ, МПК C08F 136/06. Способ получения, модифицированного 1,4-цис полибутадиена : №2010125368/04 : заявл. 21.06.10 : опубл. 27.12.11 /



- Ковшов Ю. С., Хохлова О. А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Воронежский синтетический каучук». – 9 с. – Текст : непосредственный.
83. Заявка 2015329655 США, МПК C08F 36/06, C07C 255/61, C08L 9/00. Polymers functionalized with protected oxime compounds containing a cyano group : № 14/704318 : заявл. 05.05.15 : опубл. 19.11.15 / Steven L., Joshua S. D. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 27 с. – Текст : непосредственный.
84. Патент 7642322 США, МПК C08L 1/00. Functionalized high cis-1,4-polybutadiene prepared using novel functionalizing agents : № 11/216,559 : заявл. 31.08.05 : опубл. 05.01.10 / Y. Ozawa, H. J. Miller, K. Masaki, K. Morita, T. Fujimaki, T. Ohumura, T. Sone, I. Hattori ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 11 с. – Текст : непосредственный.
85. Патент 8017695 США, МПК C08F 8/00, C08F 4/52, B60C 5/00. Method for producing functionalized cis-1,4-polydienes having high cis-1,4-linkage content and high functionality : № 11/964848 : заявл. 27.12.07 : опубл. 13.09.11 / Steven L., Junko K., Yoichi O., Timothy L. T., Mark S., Kevin McC. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 16 с. – Текст : непосредственный.
86. Заявка 2014187711 США, МПК C08F 36/06, C08L 9/00, C08F 8/30. Polymers functionalized with unsaturated heterocycles containing an azolnyl group : № 14/142110 : заявл. 27.12.13 : опубл. 03.07.14 / Steven L., Joshua P. A., Joshua S. D. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 24 с. – Текст : непосредственный.
87. Modification of High cis-1,4-Polybutadiene by Neodymium Catalyst / I. Hattori, F. Fsutsumi, M. Sakakibara, [и др.]. – Текст : непосредственный // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1990. – P. 313.
88. Золотарев, В. Л. К вопросу о постполимеризационной модификации неодимового 1,4-цис-полибутадиена хиноловыми эфирами / В. Л. Золотарев. – Текст : непосредственный // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – № 1. – С. 12-13.
89. Постполимеризационная модификация неодимового 1,4-цис-полибутадиена малеинизированными полибутадиенами / В. Л. Золотарев, Б. А. Марков, Т. А.

- Ярцева, [и др.]. – Текст : непосредственный // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – №1. – С. 18-22.
90. Friebe, L. Neodymium Based Ziegler Catalysts / L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht. – Текст : непосредственный // Fundamental Chemistry. – 2006. – P. 287.
91. Модификация неодимового полибутадиена / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Д. Р. Фазилова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2012. – №5. – С. 2-6.
92. Ахметов, И. Г. Модификация цис-1,4-полибутадиена сополимерами малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефина: влияние природы  $\alpha$ -олефина / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Э. Ф. Зиганшина. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2013. – №1. – С. 2-5.
93. Ахметов, И. Г. Новые подходы к улучшению свойств неодимового полибутадиена / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Д. Р. Фазилова. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №4. – С. 140-144.
94. Ахметов, И. Г. О причинах снижения эффективности сополимера малеинового ангидрида и гексадецена-1 при модификации цис-1,4-полибутадиена / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Э. Ф. Зиганшина. – Текст : непосредственный // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – №2. – С. 12-16.
95. О влиянии состава каталитической системы на свойства цис-1,4-полибутадиена, модифицированного сополимером малеинового ангидрида и гексадецена-1 / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, Д. Р. Фазилова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2014. – №1. – С. 4-7.
96. Ахметов, И. Г. О влиянии температуры модификации на свойства цис-1,4-полибутадиена / И. Г. Ахметов, К. М. Кубанов, А. М. Вагизов. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2014. – №2. – С. 4-7.
97. Кубанов, К. М. Модификация цис-1,4-бутадиенового, каучука сополимерами малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов / К. М. Кубанов, И. Г. Ахметов, А. Н.

- Тавторкин. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2017. – Т.76. – №6. – С.386-391.
98. Модификация полибутадиена  $\epsilon$ -капролактоном на стадии полимеризации / Л. А. Нехаева, В. М. Фролов, Н. А. Коноваленко, [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 307-314.
99. Патент 2494114 РФ, МПК C08C 19/22, C08F 36/00, C08F 36/06, C08F 8/30. Полимеры, функционализированные гетероциклическими нитрильными соединениями : №2010119024/04 : заявл. 14.10.08 : опубл. 27.09.13 / Луо С., Танака Р., Тани К. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 52 с. – Текст : непосредственный.
100. Патент 8268933 США, МПК C08F8/32. Polymers functionalized with polyimine compounds : №11/967586 : заявл. 31.12.07 : опубл. 18.09.12 / Steven Luo, Yuan-Young Yan ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 21 с. – Текст : непосредственный.
101. Патент 2516519 РФ, МПК C08C 19/22, C08F 8/30, C07D 209/48, C08F 297/04, C08F 36/04. Полимеры, функционализированные имидными соединениями, содержащими защищенную аминогруппу : №2011103733/05 : заявл. 10.08.12 : опубл. 20.05.14 / Steven Luo ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 54 с. – Текст : непосредственный.
102. Заявка 2001-139634 Япония, МПК C08F136/00, C08F 4/54, C08K 3/04, C08L 9/00. Production method for conjugated diene polymer, and rubber composition : №11322368 : заявл. 12.11.99 : опубл. 22.05.01 / Sone T., Tanaka N., Tani K., Hattori I. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 12 с. – Текст : непосредственный.
103. Патент 1099711 ЕС, МПК C08C 19/00; C08C 19/22, C08C 19/44, C08L 9/02, C08L 23/16. Modified conjugated diene polymer, method of producing it and rubber composition comprising the same : №00309962.9 : заявл. 09.11.00 : опубл. 16.05.01 / Sone T., Hattori I., Nakayama A., Tanaka R., Tani K. ; заявители и патентообладатели JSR Corp., Bridgestone Corp. – 26 с. – Текст : непосредственный.

104. Патент 2442653 РФ, МПК В01J 37/04, C08F 136/04, C08F 136/06, C08F 4/52, C08F 4/642. Способ получения каталитической системы для полимеризации бутадиена и способ получения цис-1,4-полибутадиена : №2010117797/04 : заявл. 04.05.10 : опубл. 20.02.12 / Ковшов Ю. С., Рачинский А. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Воронежский синтетический каучук». – 8 с. – Текст : непосредственный.
105. Патент 5567784 США, МПК C08C 2/00. Process for producing diene rubbers polymerized by means of Nd catalysts and exhibiting reduced cold flow and low intrinsic odor : №530625 : заявл. 20.09.95 : опубл. 22.10.96 / Wolfgang W., Dieter K., Wolfgang N. ; заявитель и патентообладатель Bayer AG. – 5 с. – Текст : непосредственный.
106. Патент 2638960 РФ, МПК C08C 19/20, C08F 36/06, C08F 136/06, C08F 236/06, C08F 8/34, C08L 15/00. Бутадиеновый каучук со скачкообразно повышенной вязкостью по Муни, получаемый с использованием неодимового катализатора : № 2015101154 : заявл. 18.06.13 : опубл. 19.12.17 / Клоппенбург Х., Гросс Т., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ARLANXEO Deutschland GmbH. – 25 с. – Текст : непосредственный.
107. Патент 2426747 РФ, МПК C08C 19/20, C08F 36/06, C08F 136/06, C08F 236/06, C08F 8/34. Способ получения модифицированных цис-1,4(со)полимеров бутадиена : №2010104412/04 : заявл. 08.02.10 : опубл. 20.08.11 / Бодрова В. С., Бубнова С. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГУП НИИСК имени академика С.В. Лебедева. – 9 с. – Текст : непосредственный.
108. Патент 8207275 США, МПК C08C 9/20, C08C 9/22, C08C 9/44. Functionalized polymers and improved vulcanizates therefrom : № 12/785533 : заявл. 24.05.10 : опубл. 26.06.12 / Terrence E.H., Christine R., William H., David F.L. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 13 с. – Текст : непосредственный.
109. Патент 5064910 США, МПК C08F 8/42. Preparation of conjugated diene polymers modified with an organo-tin or germanium halide : №448332 : заявл. 11.12.89 : опубл. 12.11.91 / Iwakazu H., Mitsuhiro S., Fumio T., Masao Y. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 25 с. – Текст : непосредственный.

110. Патент 7319126 США, МПК C08F 12/34. Synthetic branched polyisoprenes and process for obtaining them : № 11/108083 : заявл. 18.04.05 : опубл. 15.01.08 / Philippe L., Fanny B., Philippe J., Jean-Lue A. ; заявитель и патентообладатель Michelin Recherche et Technique S.A. – 16 с. – Текст : непосредственный.
111. Патент 0386808 ЕС, МПК C08F 136/06, C08F 4/52, C08C 19/00. Method for preparing polybutadiene endowed with improved processability characteristics : № 90200300.3 : заявл. 09.02.90 : опубл. 24.11.93 / Andreussi P., Bianchi R., Bruzzone M. ; заявитель и патентообладатель ENICHEM ELASTOMERI S.r.l. – 8 с. – Текст : непосредственный.
112. Патент 2442796 РФ, МПК C08F 136/06, C08C 19/00, C08C 19/28, C08F 2/44. Способ получения модифицированного 1,4-цис-полибутадиена : № 2010149844/04 : заявл. 03.12.10 : опубл. 20.02.12 / Золотарев В. Л., Марков Б. А., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Воронежский синтетический каучук». – 9 с. – Текст : непосредственный.
113. Патент 2127280 РФ, МПК C08F 36/06, C08F 4/54. Способ получения цис-1,4-полибутадиена и цис-1,4-сополимера бутадиена и изопрена : № 97103592/04 : заявл. 11.03.97 : опубл. 10.03.99 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 6 с. – Текст : непосредственный.
114. Патент 7112632 США, МПК C08F 8/08, C08F 136/06. Process for the preparation of low branch content polybutadiene : № 11/250383 : заявл. 17.10.05 : опубл. 26.09.06 / Gian T. V., Fabio B., Silvia V. ; заявитель и патентообладатель Polimeri Europa S.p.A. – 16 с. – Текст : непосредственный.
115. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин: приоритетные требования, методы оценки / Ф. Е. Куперман. – Москва : Научно-технический центр НИИШП, 2005. – 329 с. – Текст : непосредственный.
116. Патент 7202306 США, МПК C08F 36/06, C08C 19/25. Method for producing modified conjugated diene polymer and rubber composition : №10/849786 : заявл. 21.05.04 : опубл. 10.04.07 / Ryouji T., Takuo S., Toshihiro T. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 14 с. – Текст : непосредственный.

117. Патент 2481361 РФ, МПК C08G 77/442, C08C 19/25, C08L 15/00, C08L 83/10. Способ получения модифицированного сопряженного диенового полимера, модифицированный сопряженный диеновый полимер и резиновая композиция : №2009128670/04 : заявл. 10.02.11 : опубл. 10.05.13 / Танака Р., Накамура Т., Соне Т., Тадаки Т. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 36 с. – Текст : непосредственный.
118. Патент 2464280 РФ, МПК C08C 19/00, C08L 15/00, C08F 4/54. Способ получения модифицированного сопряженного диенового полимера, модифицированный сопряженный диеновый полимер и резиновая композиция : №2009128667/05 : заявл. 10.02.2011 : опубл. 20.10.2012 / Танака Р., Соне Т., Тадаки Т. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 38 с. – Текст : непосредственный.
119. Патент 2455314 РФ, МПК C08C 19/00, B60C 1/00, C08F 4/54, C08F 36/00, C08K 3/04, C08K 3/36, C08L 15/00. Способ получения модифицированного сопряженного диенового полимера, модифицированный сопряженный диеновый полимер и резиновая композиция : №2009128669/05 : заявл. 10.02.2011 : опубл. 10.07.2012 / Танака Р., Тани К., Соне Т., Тадаки Т. ; заявитель и патентообладатель JSR Corp. – 26 с. – Текст : непосредственный.
120. Патент 2425845 РФ, МПК C08C 19/00, C08C 19/44, C08F 36/04, C08L 9/00. Модифицированный полимер сопряженного диена, каучуковая композиция и шины : №2007138302/05 : заявл. 20.04.2009 : опубл. 10.08.2011 / Куразуми Д., Сузуки Э., Озава Ё. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 88 с. – Текст : непосредственный.
121. Патент 2431644 РФ, МПК C08L 15/00, B60C 1/00. Каучуковая композиция, содержащая модифицированный полибутадиеновый каучук, и шина на ее основе : №2008134106/05 : заявл. 27.02.2010 : опубл. 20.10.2011 / Куразуми Д., Масаки К. ; заявитель и патентообладатель Bridgestone Corp. – 37 с. – Текст : непосредственный.
122. Патент 2604632 ЕС, МПК C08C 19/44. Modified high cis conjugated diene copolymer and manufacturing method of the same : №12193681.9 : заявл. 21.11.2012

- : опубл. 19.06.2013 / Lee, Chih-Cheng; Cheng, Kuei-Lun; заявитель и патентообладатель Chi Mei Corporation. – 14 с. – Текст : непосредственный.
123. Система для модификации неодимовых бутадиеновых каучуков / Т. А. Ярцева, Г. В. Джабаров, С. А. Лагунова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2019. – Т. 78. – №3. – С.164-167.
124. Патент 2087489 РФ, МПК C08F 136/06. Способ получения цис-1,4-полибутадиена : №95111040/04 : заявл. 28.06.95 : опубл. 20.08.97 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 9 с. – Текст : непосредственный.
125. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Москва : Химия, 1978. – 544 с. – Текст : непосредственный.
126. Физикохимия полимеров / А. М. Кочнев, А. Е. Заикин, С. С. Галибеев, [и др.]. – Казань : Издательство «ФЭН», 2003. – 512с. – Текст : непосредственный.
127. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – Москва : Химия, 1971. – 364 с. – Текст : непосредственный.
128. Перепечко, И. И. Акустические методы исследования полимеров / И. И. Перепечко. – Москва : Химия, 1973. – 295 с. – Текст : непосредственный.
129. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения : учебник для университетов. – 3-е изд., перераб. и доп / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 656 с., ил. – Текст : непосредственный.
130. Каргин, В. А. Пластификация кристаллических полимеров. I. Пластификация изотактического полистирола и полиэтилентерефталата / В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1. – № 11. С. 1670-1677.
131. Патент 3541032 США, МПК C08D 13/22, 5/02. Process for the production of oil-extended polybutadiene rubber : №700294 : заявл. 24.01.68 : опубл. 17.11.70 / Gottfried P., Kurt V., Nikolaus S., Josef W. ; заявитель и патентообладатель Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft. – 4 с. – Текст : непосредственный.

132. Патент 3794611 США, МПК C08F 45/28. Process for oil-extending rubber : №192719 : заявл. 07.10.71 : опубл. 26.02.74 / George H. Brice ; заявитель и патентообладатель Uniroyal, Inc. – 4 с. – Текст : непосредственный.
133. Патент 3852225 США, МПК C08C 9/04, C08C 11/22, C08D 9/04. Polymer composition having high flow property : № 423827 : заявл. 11.12.73 : опубл. 03.12.74 / Narimasa I., Susumu S., Koozo A. ; заявитель и патентообладатель Japan Synthetic Rubber Co. – 6 с. – Текст : непосредственный.
134. Заявка 2005-154754 Япония, МПК C08L 9/00, B60C 1/00. Oil-extended polybutadiene and rubber composition : №2004318597 : заявл. 01.11.04 : опубл. 16.06.05 / Naomi O., Mitsuharu N. ; заявитель UBE Industries. – 9 с. – Текст : непосредственный.
135. Заявка 2005-036065 Япония, МПК C08L 9/00. Oil-extended polybutadiene and rubber composition : №2003198642 : заявл. 17.07.03, опубл. 10.02.05 / Naomi O., Mitsuharu N. ; заявитель UBE Industries. – 9 с. – Текст : непосредственный.
136. Международный стандарт ASTM D2226-93 (2022) = Standard classification for various types of petroleum oils for rubber compounding use. Технические условия : введен повторно : дата введения 2022-10-01. – 2 с. – Текст : непосредственный.
137. Литвинова, Т. В. Пластификаторы для резинового производства / Т. В. Литвинова. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 89 с. – Текст : непосредственный.
138. Гайле, А. А. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок : [Справочник] / А. А. Гайле, В. Е. Сомов, О. М. Варшавский. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2000. – 544 с. – Текст : непосредственный.
139. Новый мягчитель резиновых смесей / В. П. Дорожкин, Т. Б. Минигалиев, Р. С. Ильясов, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 36-40.
140. Свойства маслонеполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков / М. М. Агаев, Ю. Г. Кораблев, Л. С. Ясенкова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 1969. – №12. – С.6-8.



141. Влияние степени наполнения сажей и мягчителем на свойства протекторных резин из стереорегулярных бутадиеновых каучуков / В. Ф. Евстратов, Г. Н. Буйко, Н. М. Арензон, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 1965. – №12. – С. 2-5.
142. Синтез и свойства эмульсионных бутадиен-стирольных сажемаслонаполненных каучуков, полученных с использованием сажевых дисперсий, не содержащих поверхностно-активных веществ / Б. Н. Оладов, С. В. Орехов, В. И. Гусева, [и др.]. – Текст : непосредственный // Промышленность СК. – 1974. – №3. – С. 6-8.
143. Мотовилова, Н. Н. Улучшение технологических свойств цис-1,4-полибутадиена / Н. Н. Мотовилова, Н. В. Голубева. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 1967. – №7. – С.18-22.
144. Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя / Ю. В. Азарова, Р. А. Коссо, Н. Я. Васильевых. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2004. – №5. – С.8-11.
145. ТУ 38-103150-82. Каучук синтетический цис-бутадиеновый маслонаполненный СКДМ 7. – Текст : электронный // Российский институт стандартизации : [сайт]. – URL : <https://www.standards.ru/document/3228593.aspx> (дата обращения: 05.11.2023).
146. Патент 2091399 РФ, МПК C08F 136/06, 2/44. Способ получения маслонаполненного цис-1,4-полибутадиена : №94026830/04 : заявл. 18.07.94: опубл. 27.09.97 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 7 с. – Текст : непосредственный.
147. Патент 2114128 РФ, МПК C08F 136/06. Способ получения маслонаполненного цис-1,4-полибутадиена : №96107801/04 : заявл. 22.04.96 : опубл. 27.06.98 / Забористов В. Н., Калистратова В. В., [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». – 5 с. – Текст : непосредственный.

148. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин / А. А. Мухутдинов, А. А. Нелюбин, Р. С. Ильясов, [и др.]. – Казань : ФЭН, 1999. – 398 с. – Текст : непосредственный.
149. Ильясов, Р. С. Влияние мягчителя РО на релаксационные и термомеханические характеристики резиновых смесей и резин / Р. С. Ильясов, В. П. Дорожкин, Т. Б. Минигалиев. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2006. – №3. – С. 27.
150. Маковян, А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учебное пособие для вузов / А. К. Маковян. – 2-е изд. – Москва : Химия, 2001. – 568 с.: ил. – Текст : непосредственный.
151. Совершенствование нефтяных ароматических масел-пластификаторов для резин / В. А. Панкратов, Л. В. Прокофьева, М. Н. Волков, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2002. – №6. – С. 20-23.
152. Испытания эпоксициро-ванного подсолнечного масла в качестве пластификатора-модификатора каркасных резиновых смесей / Д. Г. Милославский, Т. В. Фадеева, А. М. Мохнаткин, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и Резина. – 2012. – №2. – С. 33.
153. Патент 1734072 Европейский Союз, МПК В60С1/00, С08J3/21, С08К5/01; С08L21/00. Oil extended rubber and composition containing low PCA oil : №06115302.9 : заявл. 12.06.06 : опубл. 20.12.06 / Weydert M., Klinkenberg M.; The Goodyear Tire and Rubber Company. – 12 с. – Текст : непосредственный.
154. Патент 2016/137407 Международный, МПК С08L 9/00, С08К 3/36, С08К 5/101. Oil-extended rubber, rubber composition, and method for manufacturing the oil-extended rubber : № PCT/TH2016/000014 : заявл. 26.02.16 : опубл. 01.09.16 / Chansorn T., Puvanattvattana T., Onsangjun K.; Thai Synthetic Rubbers Co. – 55 с. – Текст : непосредственный.
155. Null, V. Safe process oils for tires with low environmental impact / V. Null. – Текст : непосредственный // Kautsch and Gummi. – 1999. – V.52. – №12. – P. 799-805.

156. Бенобиди, Б. Получение экологически безопасных ароматических масел-мягчителей каучука и резины / Б. Бенобиди, А. А. Гайле, Н. В. Кузичкин. – Текст : непосредственный // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 30. – С. 42-48.
157. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council. – Текст : непосредственный // Official Journal of the European Union. – 2005. – L. 323. – P. 51-54.
158. ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008 Выбросы стационарных источников : в 2 частях. – Москва : Стандарт Информ, 2009. – Текст : непосредственный.
- Ч. 1 : Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Выбросы стационарных источников. – 2009. – 23 с.
159. ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008 Выбросы стационарных источников : в 2 частях. – Москва : Стандарт Информ, 2009. – Текст : непосредственный.
- Ч. 2 : Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. – 2009. – 23 с.
160. Разработка новых неканцерогенных масел-пластификаторов для шин и каучуков путем компаундирования ароматического и парафинового компонентов / А. А. Шалашова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т.7. – №4. – С. 87-94.
161. Котова, С. В. Особенности использования масел серии Phytonorman в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН / С. В. Котова, Л. Р. Люсова, Ю. А. Наумова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и Резина. – 2020. – Т.79. – №3. – С.134-138.
162. Шарипов, Э. Н. Углеводородная смола Пикар – новый повыситель клейкости резиновых смесей/ Э. Н. Шарипов, Н. А. Охотина, М. Г. Мохнаткин, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2006. – №2. – С. 21-23.
163. Алькорез 2975 – новая технологическая добавка для резиновых смесей/ Н. А. Охотина, Д. А. Ведяшкина, М. Ф. Ильязов, [и др.]. – Текст : непосредственный

- // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 104-109.
164. Оценка параметра растворимости алкилфенолформальдегидных смол / Н. А. Охотина, [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 114-118.
165. Васильевых, Н. Я. Анализ состояния и тенденций развития работ в области нефтяных технологических масел для каучуков и резин / Н. Я. Васильевых, А. М. Пичугин. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2008. – №5. – С. 15-20.
166. Влияние природы масла-наполнителя на свойства каучука СКС 1739 / И. Ш. Насыров, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2016. – №2. – С. 18-22.
167. Энциклопедия полимеров : [в 3 т.] / ред. коллегия: В. А. Каргин, [и др.]. – Москва : Советская энциклопедия, 1972. – Текст : непосредственный.
- Т. 1. А–К. – 1972. – 1224 ст.
- Т. 2. Л–Полиозные волокна. – 1974. – 1032 ст.
- Т. 3. Полиоксадиазолы–Я. – 1150 ст.
168. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учебное пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань : [б. и.], 2002. – 604 с. – Текст : непосредственный.
169. О влиянии различных типов масел на свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена / Д. Р. Фазилова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Каучук и резина. – 2022. – №1. – С. 12-16.
170. Исследование влияния нефтяных и растительных типов масел на свойства высокомолекулярного цис-1,4-полибутадиена, полученного на неодимовой каталитической системе / Д. Р. Фазилова, [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25. – № 5. – С. 40-43.
171. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами ; пер. с англ.: В. М. Акимова [и др.] ; под ред. Ю. А. Пентина. – [2-е изд., перераб. и

- расшир.]. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с. – Текст : непосредственный.
172. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений : справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 54 с. – Текст : непосредственный.
173. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер ; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – Москва : Мир : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 439 с. – Текст : непосредственный.
174. Нельсон, К. В. Исследование молекулярного процесса кристаллизации цис-полибутадиена по инфракрасным спектрам поглощения / К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова. – Текст : непосредственный // Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках : сборник научных трудов. – Ленинград : Химия. – 1965. – С. 5.
175. Structural-group characteristics of some softeners by high resolution  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy / I. Rakhmatullin, [и др.]. – Текст : непосредственный // Znanstvena misel journal. – 2023. – №75. – P. 8-12.
176. СКД неодимовый. – Текст : электронный // Интернет-магазин СИБУР : [сайт]. – URL: [https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/butadienovyy\\_kauchuk\\_skd/skd\\_neodimovyy/](https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/butadienovyy_kauchuk_skd/skd_neodimovyy/) (дата обращения: 05.11.2023).

GLOBAL PROVIDER

**NORMAN 346®**  
 PROPERTY OF BCL HOLDING S.A.

 Manufacturer: NORMAN PROCESS OILS MALAYSIA PLANT SDN BHD  
 PLO 13, Jalan Tengar, Kompleks Perindustrian Tanjung Langsat,  
 81700 Pasir Gudang, Johor, Malaysia

**QUALITY CERTIFICATE № 1077**
**Norman 132**  
 Milled Extraction Solvate (MES)

 Manufacturing date: 22.10.2022  
 Batch №8-0019001121022

 Expiry date: 26.10.2024  
 Quantity (MT): 913.0

	Parameter	Units	Specification norm		Test results	Test methods
			min	max		
1	Density at 20°C	kg/m3	895	925	915,3	ASTM D4052
2	Kinematic viscosity at 100°C	mm2/s	13	17	14,2	ASTM D445
3	Kinematic viscosity at 40°C	mm2/s	150	220	189,4	ASTM D445
4	PCA extract content	%	---	2,9	1,6	IP346
5	Benzo[a]pyrene	mg/kg	---	1,0	0,1	EN 16143
6	Summ of 8 PAHs	mg/kg	---	10,0	1,7	EN 16143
8	Hydrocarbons Chain Length					
	C20				0,05	
	C22				0,53	
	C24				1,52	
	C25				2,81	
	C26				3,04	
	C27				3,54	
	C28				3,95	
	C29				4,19	
	C30				4,38	
	C31				4,33	
	C32				4,59	
	C33				4,47	
	C34				4,75	
	C35				5,03	
	C36				4,71	
	C38				4,51	
	C37				3,95	
	C39				4,39	
	C40				4,39	
	C41	%	-	-	4,19	ASTM D7500
	C42				3,55	
	C44				3,73	
	C45				2,38	
	C46				2,78	
	C47				3,70	
	C48				1,56	
	C50				1,46	
	C51				1,05	
	C52				1,41	
	C53				1,34	
	C54				1,10	
	C56				0,67	
	C58				0,57	
	C60				0,37	
	C62				0,26	
	C66				0,15	
	C68				0,07	
	C70				0,02	
	C72				0,01	



9	Aromatic constituents	%	51	---	63,0	Test method according to Annex A to 27 Group
	Hydrocarbons contents:					
	Saturated				37	Property № 224. 12.11039/2009 «Method of determination group composition of petroleum products, boiling above 300°C»
	Light aromatic				33,5	
	Medium aromatic	%	---	---	10,2	
	Heavy aromatic				15,4	
	Resin I				2,1	
Resin II				1,8		
Asphaltenes				---		
10	Vacuum Distillation @ 2 mm Hg					ASTM D1160
	IBP				369	
	5 vol% recovered				429	
	10 vol% recovered				442	
	20 vol% recovered				452	
	30 vol% recovered	°C	---	---	462	
	40 vol% recovered				472	
	50 vol% recovered				482	
	60 vol% recovered				492	
	70 vol% recovered				510	
	80 vol% recovered				534	
	FBP				574	
Recovery				91%		

Guaranteed storage period: 24 months from manufacturing date.



Date of analysis: 26.10.2022  
Head of inspection department

*Clay*  
Signature

Date of issue: 27.10.2022  
M. Moiseev



GLOBAL PROVIDER

**NORMAN 346**  
 PROPERTY OF BCL HOLDING S.A.

 Manufacturer: NORMAN PROCESS OILS MALAYSIA PLANT SDN BHD  
 PLO 13, Jalan Tengar, Kompleks Perindustrian Tanjung Langsat,  
 81700 Pasir Gudang, Johor, Malaysia

**QUALITY CERTIFICATE № 405**
**Norman 346**  
**Treated Distillate Aromatics Extract (TDAE)**

 Manufacturing date: 26.12.2022  
 Batch №8-0000941101222

 Expiry date: 26.12.2024  
 Quantity (MT): 319

	Parameter	Units	Specification norm		Test results	Test methods
			min	max		
1	Density at 20°C	kg/m <sup>3</sup>	927	967	948,0	ASTM D4052
2	Kinematic viscosity at 100°C	mm <sup>2</sup> /s	16	23	21,5	ASTM D445
3	Kinematic viscosity at 40°C	mm <sup>2</sup> /s	300	600	527	ASTM D445
4	PCA extract content	%	---	2,9	2,6	IP346
5	Benzo[a]pyrene	mg/kg	---	1,0	0,1	EN 16143
6	Summ of 8 PAHs	mg/kg	---	10,0	1,8	EN 16143
8	Hydrocarbons Chain Length					
	C20				0,2	
	C22				1,4	
	C24				4,2	
	C26				7,2	
	C28				11,2	
	C30				10,3	
	C32				9,7	
	C34				7,2	
	C36				7,1	
	C38				6,6	
	C40				6,3	
	C42				5,0	
	C44				4,6	
	C46	%	-	-	4,3	ASTM D7500
	C48				3,0	
	C50				2,9	
	C52				1,8	
	C54				1,7	
	C56				1,3	
	C58				1,1	
	C60				0,7	
	C62				0,6	
	C64				0,5	
	C66				0,4	
	C68				0,3	
	C70				0,2	
	C72				0,1	
	C74				0,1	
9	Hydrocarbons contents:					
	Saturated				25,6	Property № 224.
	Light aromatic				21,0	12.11039/2009 «Method of
	Medium aromatic	%	---	---	15,5	determination group
	Heavy aromatic				29,6	composition of petroleum
	Resin I				5,2	products, boiling above
	Resin II				3,1	300°C»
	Asphaltenes				---	



10	Vacuum Distillation @ 2 mm Hg IBP 5 vol% recovered 10 vol% recovered 20 vol% recovered 30 vol% recovered 40 vol% recovered 50 vol% recovered 60 vol% recovered 70 vol% recovered 80 vol% recovered FBP Recovery	°C			382 412 425 445 462 487 503 522 540 561 562 84%	ASTM D1160
----	---	----	--	--	--	------------

Guaranteed storage period: 24 months from manufacturing date.



Date of analysis: 26.12.2022  
Head of inspection department

*Clay*  
Signature

Date of issue: 17.01.2023  
M. Moiseev