

Модификация химикатов-добавок эластомерных композиций

А.А.Мухутдинов, Б.С.Гришин

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К.Маркса, 68

Научно-исследовательский институт шинной промышленности

105118 Москва, ул. Буракова, 27

Рассмотрены физико-химические основы модификации кристаллических химикатов-добавок эластомерных композиций. Приведена научно обоснованная классификация различных видов модификаций с подразделением на физическую и физико-химическую, в зависимости от конфигурации молекул в кристаллах, дефектности и дисперсности кристаллических частиц, температур плавления кристаллов и наличия нуклеофильных и электрофильных центров в молекулах компонентов бинарных и сложных эвтектических смесей. Эффективность модификации химикатов-добавок определяется проявлением в бинарных системах этих компонентов в эластомерных композициях физического и химического синергизма, обусловленного протеканием в них соответствующих процессов. Выявлена взаимосвязь физических и химических явлений, сопутствующих модификации химикатов-добавок в бинарных и сложных эвтектических смесях, рассмотрено их влияние на свойства эластомерных композиций, обсуждены экологические проблемы, связанные с переработкой таких материалов и проанализирована взаимосвязь между структурой и свойствами молекул химикатов-добавок с применением квантовохимических расчетов.

Библиография — 92 ссылки.

Оглавление

I. Введение	719
II. Физическая модификация химикатов-добавок	720
III. Физико-химическая модификация химикатов-добавок	724
IV. Заключение	728

I. Введение

Химикаты-добавки эластомерных композиций, т.е. компоненты серных вулканизующих систем и противостарители, представляют собой молекулярные кристаллы (исключение составляют оксид цинка и жидкие ускорители), структуры которых формируются за счет межмолекулярных сил по принципу плотнейшей упаковки.¹ При переработке эластомерных композиций необходимо, чтобы кристаллические химикаты-добавки хорошо диспергировались и растворялись в эластомере и в определенный момент проявляли высокую химическую активность в качестве замедлителей подвулканизации и ускорителей вулканизации эластомерных композиций, противостарителей и противоутомителей резин.

При существующих способах приготовления эластомерных композиций основным критерием равномерного распре-

деления кристаллических химикатов-добавок в среде эластомера является их растворимость. Согласно работам^{2,3} предельные значения растворимости кристаллических ускорителей и серы в эластомерах сильно зависят от температуры. Однако более важными являются не предельные, а текущие значения растворимости компонентов в эластомерах. Установлено,⁴ что время растворения серы, ди(2-бензотиазол)дисульфида (ДБТД) и *N,N'*-дифенилгуанидина (ДФГ) с размерами частиц 0.2 мм в бутадиеновом каучуке при 130°C составляет соответственно 2.8, 11.4 и 4.6 мин. Такие же значения характерны и для других химикатов-добавок.

Кристаллические ускорители и серу вводят в эластомерные композиции при температуре ниже 112°C, продолжительность смешения не превышает 2.5 мин. В таких условиях часть введенных в эластомер добавок остается в виде мелких кристаллических частиц, которые являются центрами образования дефектов в резинах.⁵

Другим важным показателем эффективности применения химикатов-добавок в эластомерных композициях является полнота проявления ими своих функциональных свойств. С целью достижения максимальной эффективности химикатов-добавок были синтезированы соединения различных классов.⁶ Оказалось, что с помощью традиционных методов введения химикатов-добавок в эластомерные композиции нельзя добиться эффективной реализации их свойств. Применение химикатов-добавок в виде пылящих порошков и легкоразрушающихся гранул приводит к ухудшению экологической обстановки при переработке эластомерных композиций⁷⁻¹³ и полимеров.

А.А.Мухутдинов. Доктор химических наук, профессор кафедры инженерной геологии КГТУ. Область научных интересов: физико-химические основы модификации химикатов-добавок, прогнозирование свойств эластомерных композиций и резин по кристаллохимическим характеристикам компонентов.

Б.С.Гришин. Доктор химических наук, заместитель директора по научной работе НИИШП. Область научных интересов: физическая химия химикатов-добавок эластомерных композиций и создание резин с заданными свойствами.

Дата поступления 4 апреля 1994 г.

Для повышения эффективности химикатов-добавок применяют различные способы их модификации. Перечислим основные из них.

1. Получение дисперсий порошкообразных компонентов в минеральных маслах в виде паст различной консистенции.^{14, 15} Применение таких паст облегчает диспергирование компонентов в эластомерных композициях за счет предварительного смачивания их маслом и предотвращает выделение пыли при смешении.¹⁶ Однако получение и применение вязкотекучих паст связано с трудностями технологического характера.

2. Смешение порошкообразных компонентов с полимерными связующими, в том числе капсулирование в микрокапсулы из аминоксодержащих высокомолекулярных соединений,^{17–19} плавящихся при температурах вулканизации эластомерных композиций, а также в капсулы из полимера на основе ацетата целлюлозы.²⁰ Однако получение таких микрокапсул является сложным.

3. Применение бинарных и сложных синергических систем химикатов-добавок (например, ускорителей серной вулканизации эластомеров²¹ и антиоксидантов).²² Синергический эффект, проявляемый такими системами в эластомерных композициях и резинах, может иметь как физическую природу, так и химическую.²³ Химическое взаимодействие компонентов синергических систем происходит в высоковязкой среде эластомера в диффузионном режиме, что снижает вероятность столкновения молекул и препятствует полному проявлению синергического эффекта.

4. Получение на основе бинарных и сложных систем химикатов-добавок простых эвтектических смесей, твердых растворов замещения, молекулярных комплексов и новых химических соединений,^{21, 24–26} которые при температуре, соответствующей эвтектической точке плавления, могут образовывать прочные и легкоплавкие гранулы. В эвтектических смесях и твердых растворах замещения молекулы сохраняют индивидуальность, тогда как в молекулярных комплексах имеет место перераспределение электронной плотности.²⁷

В отличие от синергических систем химикатов-добавок, вводимых в полимерные композиции в виде индивидуальных порошков, в эвтектических смесях и молекулярных комплексах взаимодействие компонентов происходит в кинетической области как в кристаллическом, так и в расплавленном состоянии, что способствует наиболее полному проявлению синергического эффекта.

В зависимости от глубины протекания процессов в бинарных и сложных системах химикатов-добавок, способствующих повышению их эффективности в эластомерных композициях, различают физический и физико-химический способы модификации.²⁸

II. Физическая модификация химикатов-добавок

Основу физической модификации химикатов-добавок составляют повышение дефектности и дисперсности кристаллов, снижение температур плавления компонентов в бинарных и сложных эвтектических смесях и твердых растворах замещения.²⁸ Все это способствует возрастанию эффективности их применения в эластомерных композициях.

Целью физической модификации химикатов-добавок является наиболее полное проявление синергизма их функциональных свойств, что способствует более полному и быстрому, чем при использовании индивидуальных растворителей, протеканию реакции вулканизации эластомерных композиций, увеличению продолжительности индукционного периода процесса, и уменьшению реверсии в процессе вулканизации. Это обеспечивает получение резин с высокими физико-механическими показателями.

Физический синергизм проявляется в том случае, когда ускорители в бинарных системах образуют только простые эвтектические смеси или твердые растворы замещения. К этим бинарным системам относятся ЦБС (*N*-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид)—ОБС (морфолин-2-бензотиазолилсульфенамид), ТМТД (тетраметилтиурамдисульфид)—ТМТМ (тетраметилтиураммоносульфид), ЦБС—ДБТД, ТМТД—ТЭТД (тетразилтиурамдисульфид), ТМТД—ДФГ, ТБТД—МБТ (2-меркаптобензотиазол) и др. Синергизм свойств этих систем ускорителей в эластомерных композициях обусловлен:

возрастанием дефектности и дисперсности кристаллических частиц в эвтектических смесях, приводящим к увеличению поверхностной свободной энергии и, соответственно, химической активности ускорителя, которая повышает скорость вулканизации эластомерных композиций;

увеличением растворимости одного ускорителя в эластомерной композиции в присутствии другого ускорителя;

резким снижением температур плавления ускорителей в эвтектических смесях, что способствует их диспергированию и улучшает распределение в эластомерных композициях и вследствие этого обеспечивает более полную вулканизацию с образованием равномерно распределенной и менее дефектной пространственной сетки в резинах.

Возможность и эффективность физической модификации химикатов-добавок в первую очередь определяется следующими характеристиками компонентов бинарных и сложных смесей: строением молекул в кристаллах, дефектностью кристаллов в эвтектических смесях, дисперсностью кристаллических частиц и температурой плавления компонентов.

1. Конформация молекул в кристаллах химикатов-добавок

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований компонентов серных вулканизующих систем²¹ свидетельствует о разной конфигурации их молекул (за исключением МБТ и ДБТД).

Известно,²⁹ что даже активированные молекулы реагируют между собой только в том случае, если они определенным образом ориентированы относительно друг друга. В свою очередь, конфигурация молекул в органических кристаллах определяется пространственным расположением взаимно связанных атомов, составляющих молекулу.³⁰ Так, остаток тиокарбаминовой кислоты в дитиокарбаматных и тиурамных ускорителях имеет плоское строение.^{31–33} Такая же конфигурация характерна для стеариновой кислоты³⁴ и бензотиазолильной группы в МБТ и ДБТД.³⁵ В то же время в ЦБС—ОБС бензотиазолильная группа имеет конфигурацию кресла.^{36, 37}

Простые эвтектические смеси в бинарных системах ускорителей образуются, если молекулы имеют существенно различную конфигурацию и характеризуются примерно одинаковой нуклеофильностью или электрофильностью (например, системы ТМТД—ТЭТД и ЦБС—ДБТД). Если молекулы компонентов имеют близкие конфигурации, как в случае системы ДБТД—МБТ, то происходит образование твердого раствора замещения. При значительной энергии взаимодействия разнородных молекул, т.е. при наличии в них нуклеофильных и электрофильных центров и благоприятной ориентации, в эвтектических смесях могут образовываться молекулярные комплексы (π - и n -комплексы). Тогда состав одной из фаз в определенных температурных пределах будет достаточно близко соответствовать кратному мольному соотношению компонентов.³⁸

Добавление в бинарные смеси ускорителей оксида цинка может способствовать изменению конформации молекул в результате их адсорбции.^{39, 40} Это приводит к изменению соотношения компонентов в эвтектических смесях или твердом растворе замещения и, как следствие, к повышению или

Таблица 1. Изменение свойств эвтектических смесей в зависимости от состава

Бинарная или тройная смесь	Массовое соотношение компонентов	$T_{эв}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
МБТ—ТМТД	0.5 : 0.5	103	18.40
МБТ—ZnO—ТМТД	0.5 : 2.0 : 0.5	102	24.07
ДБТД—ТМТБ	0.5 : 0.5	106	29.47
ДБТД—ZnO—ТМТД	0.5 : 2.0 : 0.5	112	27.08
ЦБС—ТМТД	0.7 : 0.3	76	24.47
ЦБС—ZnO—ТМТД	0.7 : 2.0 : 0.3	84	26.75

понижению эвтектической температуры плавления ($T_{эв}$) и энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$), что подтверждается исследованиями бинарных и тройных смесей компонентов серных вулканизирующих систем методом дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 1).²⁸

2. Дефектность кристаллов химикатов-добавок в эвтектических смесях

К числу дефектов кристаллов относятся дислокации, точечные, объемные и поверхностные дефекты.⁴¹ В органических кристаллах дислокации — это дефекты кристаллической решетки, нарушающие правильное расположение молекулярных плоскостей. К точечным дефектам относятся вакансии, межузельные примесные молекулы замещения, к объемным — поры, трещины, включения других фаз. Поверхностные дефекты — это дефекты упаковки и рельефа поверхности кристаллов.

Наиболее устойчивым является состояние соответствующее идеально правильному кристаллу.⁴² Такой кристалл обладает минимальными энтропией и свободной энергией. Дефекты структуры уменьшают устойчивость кристалла, поскольку они приводят к возрастанию энтропии и свободной энергии. Вещества с более дефектными кристаллами проявляют более высокую химическую активность. Смесью дефектных кристаллов характеризуется более высокой активностью, чем смесь кристаллов с совершенной структурой.

Повышению эффективности кристаллических химикатов-добавок в эластомерных композициях способствуют поверхностные, объемные и точечные дефекты, число которых может быть увеличено путем физической модификации компонентов, приводящей к получению простых эвтектических смесей и твердых растворов замещения.

В табл. 2 приведены основные характеристики бинарных смесей кристаллических компонентов серных вулканизирующих систем, полученные методом термического анализа.^{25,28} Как видно, образование равновесных эвтектических систем сопровождается существенным уменьшением энтальпии плавления и возрастанием коэффициентов активности компонентов, что обусловлено увеличением дефектности и дисперсности кристаллов.

Количественно возрастание дефектности кристаллов (до 42%) в процессе образования простых эвтектик, твердых растворов замещения и молекулярных комплексов (табл. 3) подтверждается результатами их исследований методами ЯМР (анализ широких линий) и дифференциальной сканирующей калориметрии.²⁵

Согласно данным работ^{43,44}, увеличение дефектности кристаллов в эвтектических смесях компонентов серных вулканизирующих систем обусловлено следующими факторами. В твердых эвтектиках поверхности двух кристаллов «схватываются» за счет межмолекулярных сил, что приводит к упругому деформированию кристаллических решеток в пограничных зонах. При этом поверхность кристалла, имеющего более высокую температуру плавления, является «активной подкладкой», она стремится деформировать поверхность низкоплавкого кристалла в соответствии со своим рельефом. В результате в зоне контакта, наряду с возрастанием поверхностных и объемных дефектов, происходит сосредоточение избыточной свободной энергии, которая является причиной увеличения химической активности компонентов эвтектической смеси.

В твердых растворах замещение одной молекулы кристаллической решетки первого компонента молекулой больших размеров второго компонента приводит к разрыхлению упаковки и возникновению напряжений и искажений в соседних молекулах, число которых может достигать 400 и более.¹ При замещении большой молекулы молекулой меньших размеров происходит сжатие, при этом число молекул,

Таблица 2. Некоторые термодинамические характеристики компонентов бинарных систем серной вулканизации эластомеров

Бинарная смесь	Мольное соотношение компонентов	$T_{эв}, ^\circ\text{C}$	$T_{пер}, ^\circ\text{C}$	Энтальпии плавления, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			Коэффициенты активности компонентов ^a		Тип образующейся смеси
				$\Delta H_{ад}$	$\Delta H_{см}$	$\Delta H_{равн}$	1	2	
Сера—МБТ	0.49 : 0.51	104	—	18.70	17.00	15.20	1.816	1.686	Простая эвтектика
Сера—ОБС	0.30 : 0.70	77	—	20.00	18.00	12.60	2.070	1.750	То же
Сера—ЦБС	0.50 : 0.50	80	—	22.47	18.35	15.05	1.250	1.180	»
ДБТД—МБТ	0.33 : 0.67	137 ^b	—	26.63	13.10	8.36	1.296	0.891	Твердый раствор
ОБС—ТМТД	0.80 : 0.20	76	90	23.34	17.20	16.69	1.320	2.200	Молекулярный комплекс
ДБТД—ТМТД	0.42 : 0.58	106	111	35.65	29.47	18.33	1.522	2.100	То же
ЦБС—ДТДМ	0.57 : 0.43	79	83	25.50	18.00	11.80	1.220	2.150	»
ДБТД—ДМДТКЦ	0.56 : 0.42	144	151	—	22.60	4.50	1.360	1.950	»
ТМТД—ДМДТКЦ	0.84 : 0.16	136	142	—	30.00	16.72	1.266	1.900	»

Примечание. $\Delta H_{ад}$ — аддитивная энтальпия плавления; $\Delta H_{см}$ и $\Delta H_{равн}$ — энтальпии плавления механической и равновесной эвтектической смесей; $T_{эв}$ и $T_{пер}$ — эвтектическая и перитектическая температуры плавления.

^a Коэффициенты активности компонентов рассчитаны по уравнению Вильсона при известных эвтектических условиях.⁴⁹

^b Приведена наименьшая температура ликвидуса с минимумом.

Таблица 3. Дефектность кристаллов бинарных смесей ускорителей

Бинарные смеси	Степени дефектности кристаллов			Повышение степени дефектности кристаллов в эвтектической смеси по сравнению с аддитивной, %
	А	М	Э	
МБТ—ТМТД	0.365	0.44	0.51	39.72
ДБТД—ТМТД	0.305	0.36	0.42	37.70
ЦБС—ТМТД	0.370	0.42	0.46	24.32
ОБС—ТМТД	0.360	0.38	0.38	5.55
МБТ—ДБТД	0.365	0.48	0.52	42.46
ДБТД—ДМДТКЦ	—	0.46	0.48	—

Примечание. Приняты следующие обозначения: А — аддитивная смесь, М — механическая смесь, Э — эвтектическая смесь.

подвергшихся напряжениям и искажениям, не превышает 350. В соответствии с этим возрастание коэффициента активности ДБТД в твердом растворе замещения ДБТД—МБТ (см. табл. 3) обусловлено тем, что при замещении в элементарной ячейке ДБТД одной молекулы ДБТД двумя молекулами МБТ (объем двух молекул МБТ больше объема молекулы ДБТД на объем двух атомов водорода) происходит разрыхление структуры, сопровождающееся повышением свободной энергии ДБТД, а следовательно и коэффициента активности. В то же время замена двух молекул МБТ одной молекулой ДБТД меньших размеров приводит к сжатию кристаллической ячейки МБТ и некоторому уменьшению свободной энергии и коэффициента активности МБТ.²⁸ Введение таких эвтектических смесей и твердых растворов замещения в эластомерные композиции позволяет повысить скорость вулканизации при сохранении продолжительности периода подвулканизации на уровне контрольных образцов. Полученные таким образом резины обладают более высокой прочностью на разрыв, большей выносливостью при многократных деформациях и сопротивляемостью тепловому старению.

3. Дисперсность кристаллических частиц химикатов-добавок

Известно, что повышение дисперсности кристалла уменьшает его устойчивость из-за возрастания поверхностной свободной энергии. Вследствие этого более дисперсные кристаллы обладают большей химической активностью. Поэтому свойства эластомерных композиций в значительной степени зависят от дисперсности частиц порошкообразных химикатов-добавок, и чем меньше размеры частиц, тем лучше они диспергируются в эластомерных композициях и тем выше их функциональная эффективность.^{16, 45, 46}

Распределение порошкообразных ускорителей, серы и противостарителей в эластомерных композициях в лучшем случае происходит на уровне кристаллических частиц, что не может обеспечить одинакового градиента концентрации этих компонентов по всему объему эластомера, поскольку вблизи самих частиц сохраняется повышенная концентрация растворенных молекул.^{4, 28} Об этом свидетельствует и строение частиц некоторых порошкообразных компонентов, установленное на основании кристаллохимических данных (табл. 4).

Если принять, что частицы кристаллических компонентов обладают примерно сферической формой,⁴⁷ можно рассчитать содержание в них элементарных кристаллических ячеек, а зная число молекул в каждой ячейке,²¹ определить общее число молекул в каждой сферической частице. Из

представленных в табл. 4 данных видно, что частицы порошкообразных компонентов содержат громадное число молекул и равномерное их распределение между частицами только за счет растворения вряд ли возможно, несмотря на довольно хорошую растворимость серы и ускорителей в эластомерах при температурах смешения.^{3, 4} В этих условиях равномерное распределение химикатов-добавок в объеме эластомерной композиции может быть достигнуто за счет повышения их диспергируемости в расплавленном виде.

Для математического описания распределения и диффузии химикатов-добавок в среде эластомера, по аналогии с диффузией газов в жидкостях,⁴⁸ пользуются выражением²⁸

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2},$$

где dc/dt — скорость накопления молекул компонента в элементарном объеме, равном единице; D — коэффициент диффузии молекул компонента в эластомере; d^2c/dx^2 — производная от градиента концентрации, характеризующая распределение компонента в элементарном объеме эластомера.

Видно, что скорость увеличения концентрации растворенного в эластомере компонента зависит от скорости распределения его молекул, и чем лучше диспергируется компонент в объеме эластомера в виде расплавленных мелких частиц, тем быстрее выравнивается градиент концентрации молекул по всему объему эластомера.

Диспергирование порошкообразных и расплавленных компонентов в процессе смешения химикатов-добавок и диффузия растворенных молекул компонента с выравниванием концентрации по всему объему схематически показаны на рисунке.

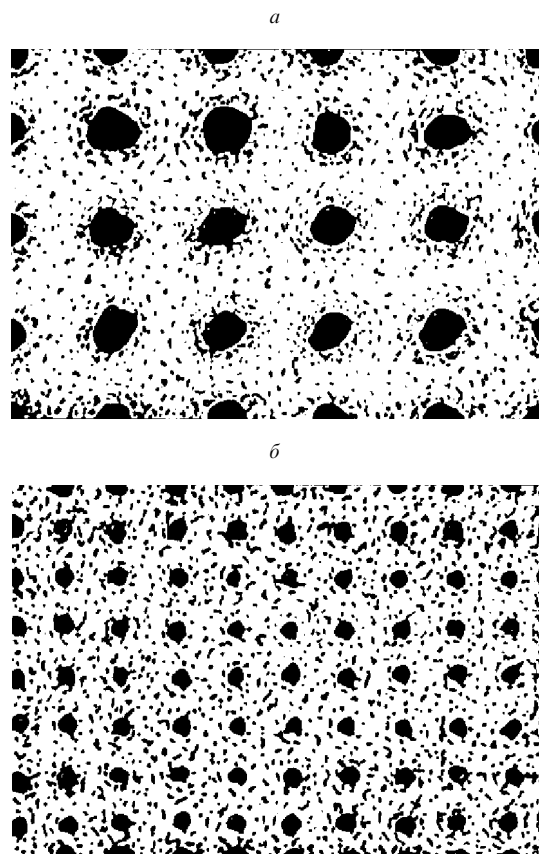


Рисунок. Схематическое изображение диспергирования и растворения порошкообразных (а) и расплавленных (б) компонентов в эластомере в процессе смешения

Таблица 4. Строение частиц некоторых кристаллических порошкообразных компонентов серных вулканизирующих систем

Компонент	Средний размер частиц, $d \cdot 10^2$, мм	Объем сферической частицы, $V \cdot 10^8$, мм ³	Объем элементарной ячейки, $V \cdot 10^{18}$, мм ³	Число элементарных ячеек в частице, $n \cdot 10^{-12}$	Число молекул	
					в элементарной ячейке	в сферической частице, $N \cdot 10^{-11}$
ТМТД	2.33	662	1.138	5.81	4	232
МБТ	2.27	612	0.768	7.97	4	318
ДТДМ	2.40	723	1.171	6.178	4	247
Сера ромбическая	2.07	464	3.296	1.40	16	225
Сера моноклинная	2.07	464	1.298	3.57	6	214
Стеариновая кислота	—	—	2.349	—	—	—
Оксид цинка	1.89	353	—	—	—	—

Из изложенного следует, что для улучшения распределения химикатов-добавок в эластомерных композициях необходимо переводить их в расплавленное состояние в самом начале процесса смешения. Плавление частиц после их диспергирования в кристаллическом состоянии не способствует улучшению растворения компонентов, поскольку в соответствии с термодинамическими представлениями в одинаковых условиях твердое вещество и расплав этого же вещества растворяются одинаково.⁴⁹ В то же время изначально расплавленный компонент диспергируется в эластомерной композиции гораздо лучше, чем тот же компонент в порошкообразном состоянии, и более эффективно выполняет свою функциональную задачу, например, как ускоритель,⁵⁰ вулканизирующий агент, противостаритель и т.д. Между тем температура плавления большинства широко применяемых химикатов-добавок, кроме ЦБС, ОБС и стеариновой кислоты (СтК), выше температуры их введения в эластомерные композиции. Диспергирование таких химикатов-добавок в эластомерных композициях улучшается в присутствии стеарата цинка, способного образовывать в неполярной среде эластомера обратные мицеллы, солубилизирующие ускорители и серу в полярное ядро.⁵¹ Небольшая критическая концентрация мицеллообразования ($2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹) подтверждает возможность его накопления в достаточном количестве для образования мицелл в эластомерных композициях в результате реакции СтК с ZnO, протекающей в самом начале смешения.⁵³

При использовании компонентов серных вулканизирующих систем в виде легкоплавких эвтектических смесей дисперсность частиц может оказывать влияние на свойства эластомерных композиций и резин в том случае, если температура смешения ниже температуры эвтектического плавления или равновесной температуры на ликвидусе диаграммы состояния, определяемой соотношением концентраций исходных ускорителей в бинарной эвтектике. Если температура приготовления эластомерной композиции выше линии ликвидуса, эвтектическая смесь в эластомерной композиции диспергируется в расплавленном состоянии и дисперсность частиц компонентов, образующих эвтектические смеси, не влияет на свойства эластомерных композиций и резин.

Известно,⁴⁹ что образование эвтектических смесей сопровождается возрастанием дисперсности кристаллических частиц составных компонентов, приводящим к повышению их химической активности вследствие увеличения поверхностной свободной энергии. Отсюда следует, что при введении эвтектических смесей в эластомерные композиции при температурах ниже температуры эвтектического плавления ускорители будут более дисперсными и химически активными, чем в исходном состоянии. Это относится и к случаю, когда температура приготовления эластомерной компози-

ции ниже линии ликвидуса одного из компонентов. Кристаллические частицы ускорителя, находящиеся в равновесии с расплавом, будут более дисперсными, чем частицы исходного ускорителя.

В тех случаях, когда ускорители и сера в виде эвтектических смесей адсорбированы на оксиде цинка, дисперсность частиц этих компонентов дополнительно возрастает вследствие замедления кристаллизации адсорбированных компонентов и образования большого количества зародышей.⁵⁴

4. Температура плавления кристаллов химикатов-добавок

В простых эвтектических системах температура эвтектики ($T_{эв}$) тем ниже и ближе к середине диаграммы состояния, чем меньше различаются $T_{пл}$ компонентов. Чем больше различия в значениях $T_{пл}$ компонентов эвтектической смеси, тем сильнее $T_{эв}$ сдвигается в сторону низкоплавкого компонента. Такой характер изменения $T_{эв}$ в зависимости от $T_{пл}$ составляющих компонентов позволяет путем изменения в широких пределах соотношения ускорителей с разными $T_{пл}$ добиваться наибольшего синергического эффекта (благодаря лучшему диспергированию и распределению ускорителей в эластомерных композициях в расплавленном виде и повышению дефектности и дисперсности кристаллических частиц). Это способствует возрастанию свободной поверхностной энергии и, следовательно, химической активности компонентов.

Кроме того, на свойства бинарных эвтектик оказывают влияние полиморфные превращения кристаллов химикатов-добавок,^{34, 56, 57} происходящие при повышении температуры и способствующие изменению растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии.

* * *

Таким образом, эффективность физической модификации химикатов-добавок в бинарных и сложных эвтектических смесях и твердых растворах замещения определяется различиями в конфигурации молекул и $T_{пл}$ компонентов, благодаря возрастанию дефектности и дисперсности кристаллических частиц. Физическая модификация не только улучшает распределение компонентов в эластомерных композициях и повышает их химическую активность, но и облегчает образование прочных (0.35–0.4 МПа) и легкоплавких гранул эвтектических расплавов химикатов-добавок без введения связующих веществ.²⁸ Это один из перспективных путей решения экологических проблем переработки эластомерных композиций и полимеров.

III. Физико-химическая модификация химикатов-добавок

Повышение химической активности компонентов бинарных эвтектик, проявляющих по отношению друг к другу нуклеофильные и электрофильные свойства, приводит к образованию молекулярных π - и n -комплексов или новых, более активных ускорителей, обнаруживающих высокую тиофильность по отношению к свободной сере и вследствие этого повышающих скорость вулканизации эластомерных композиций и уменьшающих энергию активации процесса. Протекающие при этом физические и химические превращения можно рассматривать как физико-химическую модификацию химикатов-добавок.²⁸

Эффект синергизма бинарных систем при образовании молекулярных комплексов и новых ускорителей может усиливаться и в результате замедления миграции молекул комплексов к поверхности эластомерных композиций вследствие увеличения молярного объема и более полного функционального использования системы ускорителей.

Сочетание физического и химического синергизма характерно для таких бинарных систем, как ОБС—ТМТД, ДБТД—ТМТД, ЦБС—ТМТД, ОБС—ДТДМ (*N,N'*-дитиодиморфолин), ЦБС—ДМДТКЦ (диметилдитиокарбамат цинка), ЦБС—МБТ и др., компоненты которых образуют молекулярные комплексы и новые соединения — более активные ускорители серной вулканизации эластомеров, чем исходные.^{28, 58, 59}

Таким образом, при физико-химической модификации химикатов-добавок большое значение имеет наличие в кристаллах компонентов активных центров, способных взаимодействовать друг с другом.

1. Активные центры в молекулах химикатов-добавок

В работах^{60–63} квантовохимическими методами получены молекулярные диаграммы компонентов серных вулканизующих систем. Анализ результатов квантовохимических расчетов и молекулярных диаграмм, представленных в работах,^{59–62, 64–66} позволяет расположить компоненты серных вулканизующих систем по возрастанию их нуклеофильности в следующий ряд:



Оксид цинка, меркаптит цинка, диалкилдитиокарбаматы цинка, сера и ДТДМ проявляют электрофильные свойства по отношению к ЦБС, ДБТД, МБТ, ДФГ и ТМТД. В бинарных системах, содержащих цинковые соли меркаптобензотиазола или диалкилдитиокарбаминовой кислоты, с одной стороны, и тиазольные, сульфенамидные или тиурамные ускорители, с другой, последние выступают в роли лигандов, координированных на атоме цинка и связанных с ним как за счет частичного смещения n -электронов атомов азота или серы на незаполненные p -орбитали атома цинка,⁶⁷ так и за счет образования π -связи при перекрывании заполненных d -орбиталей цинка с разрыхляющей π^* -орбиталью лиганда.⁶⁸ Участие атома цинка в образовании π -связи подтверждается тем, что для перевода одного из его d -электронов на более высокий энергетический уровень требуется энергия, равная всего $15.5 \cdot 10^{-19}$ Дж·см⁻¹ (см.⁶⁹).

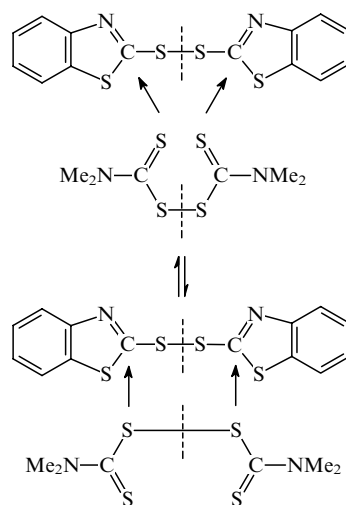
2. Образование молекулярных комплексов

На диаграммах состояния бинарных систем ускорителей, проявляющих по отношению друг к другу донорно-акцепторные свойства, наряду с эвтектической появляется перитектическая точка, что подтверждает образование в смеси молекулярного комплекса.⁵⁵ Это свидетельствует о том, что в смеси кристаллических веществ перенос заряда от молекулы-донора к молекуле-акцептору облегчается при эвтекти-

ческом плавлении. Следовательно, образованию π - и n -комплексов предшествует возрастание химической активности компонентов в эвтектических смесях. Небольшой гипсохромный сдвиг, характерный для УФ-спектров разбавленных растворов таких бинарных систем, указывает на преимущественное образование в них n -комплексов.⁶³

Характер образующихся молекулярных комплексов и факторы, способствующие взаимной активации входящих в их состав компонентов, можно выявить, сопоставляя кристаллохимические свойства исходных компонентов и бинарных систем.

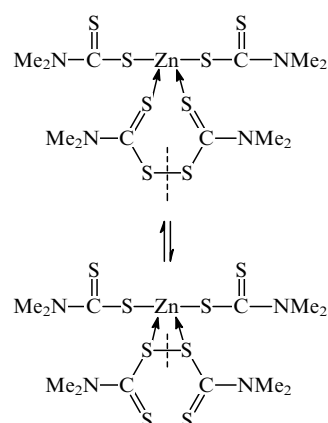
В бинарной системе ТМТД—ДБТД нуклеофильными центрами являются атомы серы ТМТД, а электрофильными центрами — атомы углерода бензотиазольных фрагментов ДБТД (см.⁶²). Молекулу ТМТД можно представить в виде нескольких структур,⁷⁰ которые образуют следующие n -комплексы:



Усиление ускоряющей функции таких комплексов объясняется ослаблением в них дисульфидной связи и более легким присоединением свободной серы к комплексу.

Взаимодействие ускорителей в бинарных системах ТМТД—ЦБС и ТМТД—ОБС сопровождается образованием аналогичных комплексов с той лишь разницей, что электрофильными центрами в молекулах ЦБС и ОБС являются атомы углерода при двойной связи бензотиазольного фрагмента, атомы углерода в циклогексиле⁶⁵ и атом азота в морфолиновом фрагменте.⁷¹

Синергическое действие ускорителей в n -комплексах обусловлено, во-первых, более эффективным их использованием по функциональному назначению вследствие лучшего диспергирования эвтектической смеси в расплавленном виде и, во-вторых, облегчением взаимодействия комплексов с S_8 .

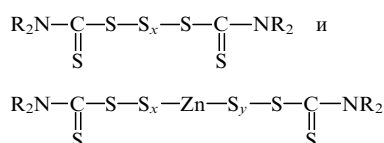


Схема

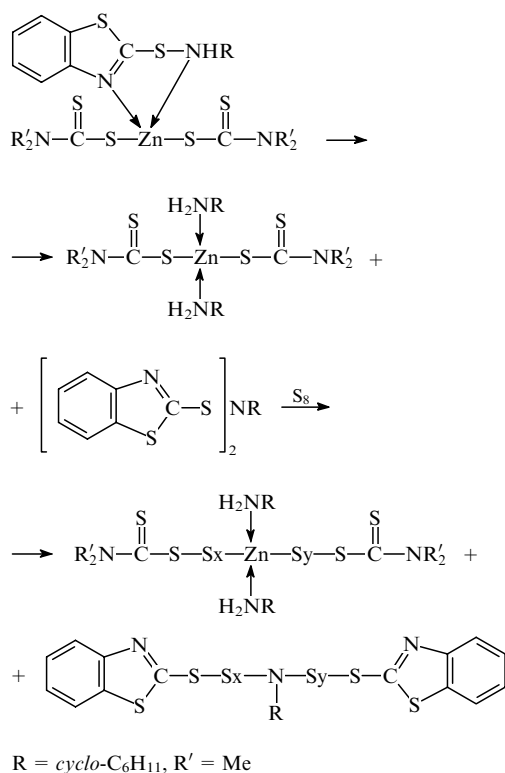
Такое взаимодействие приводит к образованию тетраметилтиурамполисульфида, политиобиссульфенамида и дибензотиазолилполисульфида,⁷² а также гидрополисульфидаминов $[H_3NR]^+S_x^-$ и $[H_2NR']^+S_x^-$ (R — циклогексил, R' — морфолин), обеспечивающих высокую скорость вулканизации эластомерных композиций.⁷¹

В бинарных системах, где одним из ускорителей является диалкилдитиокарбамат цинка или меркапид цинка, существенную роль в образовании молекулярных комплексов играет электрофильный атом цинка. Структура комплекса ДМДТКЦ—ТМТД представлена на схеме на с.724.⁷³

Комплексы такого типа препятствуют преждевременной вулканизации,⁷⁰ а также обеспечивают более высокую скорость вулканизации по сравнению с отдельно взятыми ускорителями, из-за ослабления в них связей $Zn-S$ и $S-S$ и облегчения взаимодействия с S_8 с получением полисульфидных соединений.⁷⁴



Образование в бинарной системе ДМДТКЦ—ЦБС n -комплекса, аминного комплекса и ряда других соединений можно представить в следующем виде:⁷³



Свойства описанных выше молекулярных комплексов определяются характером орбиталей, предоставляемых партнерами для образования межмолекулярных связей.⁷⁵ В молекулах ТМТД нуклеофильными центрами являются атомы серы, в МБТ и ДБТД — атомы азота, в ЦБС — атомы азота в бензотиазолильной и экзоциклической НН-группе, в ДФГ — атомы азота вторичных аминных и иминной групп. По величине избыточного отрицательного заряда ускорители, содержащие бензотиазолильную группу, практически не отличаются друг от друга.⁶² В то же время атомы углерода при двойной связи бензотиазолильного фрагмента БД, БТД, атомы углерода в циклогексиле в ЦБС, а также атом азота в морфолиновом фрагменте ОБС по отношению к ТМТД и ДФГ, атомы цинка в ДМДТКЦ и меркапиде цинка

по отношению к ЦБС, ДБТД, МБТ, ДФГ и ТМТД существенно различаются по электрофильности.^{62,67,71} Поэтому наибольшего перекрытия молекулярных орбиталей донора и акцептора и, следовательно, образования наиболее прочных π - и n -комплексов следует ожидать в бинарных системах ДМДТКЦ— X и $ZnS-X$, где X — ТМТД, ДФГ, ЦБС, ДБТД и МБТ. Это подтверждается наличием заметной выпуклости на диаграммах состояния этих систем между перитектической и эвтектической точками,²⁸ что свидетельствует об образовании устойчивых комплексов,⁵⁵ а также о том, что некоторые из них существуют в индивидуальном состоянии.⁷⁶ Отсутствие выпуклости между перитектической и эвтектической точками плавления на диаграммах состояния бинарных систем ОБС—ТМТД, ДБТД—ТМТД, ЦБС—ТМТД и др.²⁸ свидетельствует о малой устойчивости таких комплексов и о возможности их существования лишь в присутствии исходных компонентов.⁵⁵

Сравнительная устойчивость молекулярных комплексов, образующихся при физико-химической модификации бинарных систем ускорителей, способствует синергизму их действия в эластомерных композициях, поскольку, согласно теории молекулярных комплексов, чем интенсивнее взаимодействуют молекулы в комплексах, тем сильнее они активируются при диссоциации.⁷⁷

При использовании сложных смесей компонентов серных вулканизирующих систем необходимо учитывать наличие в них оксида цинка, который адсорбирует молекулы ускорителей, серы и жирных кислот.^{53,78} Оксид цинка не является молекулярным кристаллом и вследствие этого не может образовывать с ускорителями и серой простые эвтектические смеси или твердые растворы замещения. В то же время электрофильность атомов цинка обеспечивают физическую и химическую адсорбцию ускорителей, СтК и серы на оксиде цинка за счет образования соответствующих цинковых солей ускорителей и стеарата цинка, а через них — диалкилдитиокарбаматных, аминных и карбоксилатных комплексов.^{78–81}

Адсорбция ускорителей и СтК на оксиде цинка может быть селективной и диссоциативной. В тех случаях, когда компоненты проявляют примерно одинаковые нуклеофильные или электрофильные свойства, селективная адсорбция зависит от конфигурации молекул, определяющей доступность активных центров для взаимодействия с поверхностью оксида цинка.

Диссоциативная адсорбция на оксиде цинка характерна для молекул ТМТД, ДБТД и ДТДМ, содержащих дисульфидные связи.⁵³ Известно,⁷⁵ что дисульфиды алифатического ряда при взаимодействии с акцепторами (оксидами металлов) образуют комплексы состава 1:1, что приводит к увеличению длины дисульфидной связи и ее ослаблению. Взаимодействие дисульфидов ароматического ряда, имеющих относительно слабые связи $S-S$, с сильными акцепторами приводит к гомолитическому разрыву этих связей. Поэтому можно предположить, что вначале в смеси ДБТД—ТМТД— ZnO происходит образование меркаптида цинка, а затем диметилдитиокарбаматного комплекса. Это было подтверждено впоследствии данными работ^{28,79}.

Приведенные в табл. 5 величины условных теплот адсорбции химикатов-добавок на оксиде цинка, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии,²⁸ свидетельствуют о зависимости селективности адсорбции от нуклеофильности и конфигурации молекул, а также об их способности диссоциативно адсорбироваться с образованием соответствующих цинковых солей.

Изложенное выше позволяет предложить следующий последовательный механизм физико-химической модификации химикатов-добавок в бинарных и сложных эвтектических смесях.

На первой стадии имеет место взаимодействие кристаллических компонентов, которое сопровождается возрастанием свободной энергии системы в зоне контакта поверх-

Таблица 5. Условные теплоты адсорбции кристаллических компонентов эластомерных композиций на оксиде цинка

Компонент	Теплота плавления, кДж·моль ⁻¹		Условная теплота адсорбции, ^a кДж·моль ⁻¹
	индивидуального компонента	в смеси с оксидом цинка	
ТМТД	33.2	4.8	28.4
МБТ	20.4	4.3	16.1
СТК	43.4	29.9	14.5
Фталевый ангидрид	19.7	14.0	5.7
Диафен ФП	27.9	23.7	4.8
ЦБС	27.4	23.8	3.6
ДБТД	35.3	32.6	2.7
Сера	16.2	15.2	1.0
Сантоград PV1	21.4	20.6	0.8
ОБС	21.2	21.2	0.0

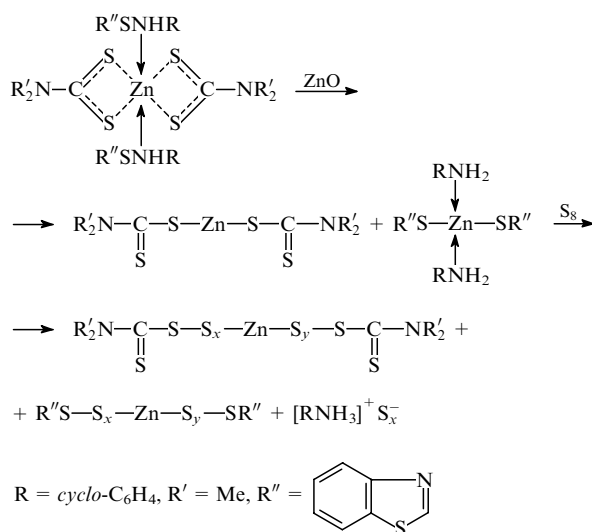
^a Измерения проводились при температурах плавления адсорбируемых компонентов.

ностей разнородных кристаллов. Благодаря этому происходит эвтектическое плавление смеси.

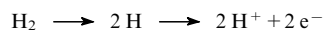
На второй стадии компоненты при эвтектическом плавлении переходят в активированное состояние, в результате чего происходит образование π - и n -комплексов между нуклеофильными и электрофильными молекулами. Это приводит к возрастанию их реакционной способности по отношению к свободной сере.⁷⁵

На третьей стадии происходит химическое взаимодействие молекул π - и n -комплексов при повышении температуры с образованием аминных, диалкилдитиокарбаматных и карбоксилатных комплексов, а в присутствии свободной серы — полисульфидных соединений и гидрополисульфидаминов.

Схематически взаимодействие компонентов серных вулканизующих систем в сложных смесях может быть показано на примере системы ЦБС—ДМДТКЦ—ZnO—S_x.



В образовании аминных лигандов и гидрополисульфидаминов может участвовать водород, адсорбированный в атомарной или ионной форме на оксиде цинка.³⁹

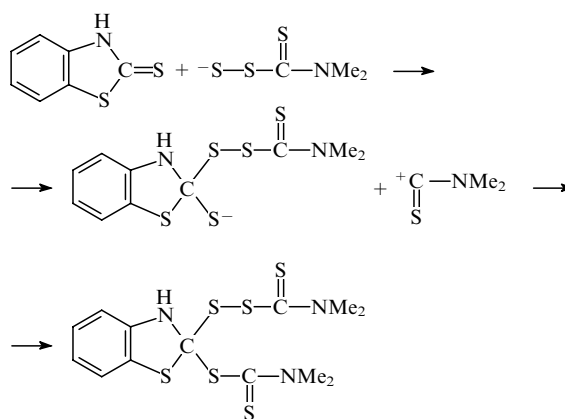


Приведенный механизм физико-химической модификации химикатов-добавок может быть применен и к высокоэффективным синергическим системам антиоксидантов, получаемым в виде гранул из эвтектических расплавов бинарных и сложных смесей компонентов и используемым при синтезе полимеров.

3. Образование новых ускорителей

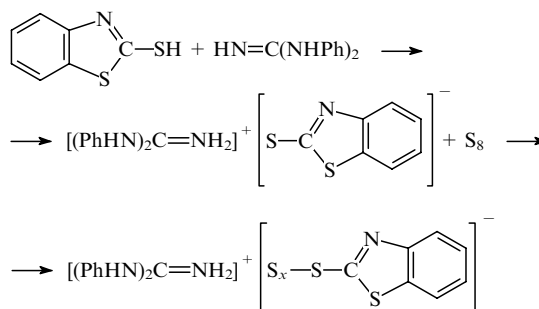
При химическом взаимодействии ускорителей в бинарных эвтектических системах на диаграмме состояния появляются две эвтектические температуры плавления и сингулярная точка, соответствующая температуре плавления образующегося нового соединения.

В эвтектической смеси ТМТД—МБТ продукты гетеролитического распада ТМТД, протекающего при температурах 100–110°C, взаимодействуют с тионной формой МБТ.⁵⁸



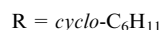
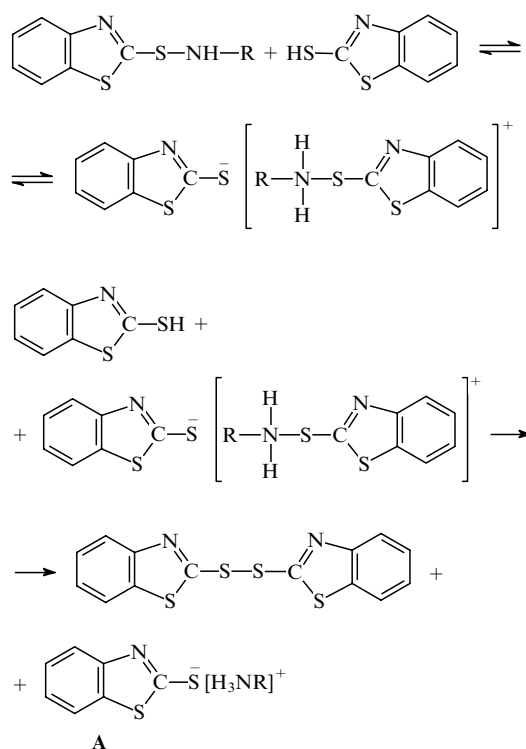
Это приводит к увеличению продолжительности индукционного периода вулканизации эластомерных композиций. Более высокая скорость вулканизации объясняется распадом полученного соединения при повышении температуры на высокоактивные бензотиазолильный и диметилдитиокарбаматные фрагменты. Квантовохимические расчеты электронных характеристик ускорителей⁶² подтверждают возможность нуклеофильного присоединения продуктов гетеролитического распада ТМТД и МБТ.

В бинарной эвтектической смеси МБТ—ДФГ реакция между ускорителями приводит к образованию дифенилгуанидиниевой соли меркаптобензотиазола (ДСМБ), которая вследствие повышения нуклеофильности бензотиазолильного иона обладает высокой тиофильностью по отношению к свободной сере и способна образовывать ионное полисульфидное соединение.²⁶

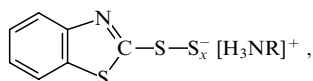


Это соединение, как и гидрополисульфидамины,⁷¹ обладает высокой вулканизующей активностью.

Согласно данным работы⁵⁹, ускорители ЦБС и МБТ в бинарной эвтектической смеси ЦБС—МБТ взаимодействуют по следующим схемам:



Химический синергизм, проявляемый данной системой в эластомерных композициях, обусловлен образованием более активных ускорителей, чем исходные МБТ и ЦБС. Ионный комплекс А, так же как и ДСБМ, может легко взаимодействовать с S_8 , образуя гидрополисульфидамины



которые обеспечивают высокую скорость вулканизации эластомерных композиций.

Взаимная активация химикатов-добавок, обусловленная образованием эвтектических смесей, молекулярных комплексов и новых химических соединений, имеет место и при раздельном их введении в эластомерные композиции. При этом эвтектические смеси получают лишь в результате столкновения кристаллических частиц компонентов при сдвиговых деформациях, возникающих в процессе приготовления эластомерных композиций, тогда как основная часть компонентов реагирует друг с другом в диффузионном режиме, т.е. после растворения молекул ускорителей и серы и их диффузии к поверхности оксида цинка с образованием молекулярных комплексов и полисульфидных соединений. Часть серы и ускорителей при этом не успевает взаимодействовать друг с другом и при охлаждении эластомерных композиций мигрирует на поверхность.

Таким образом, физическая и физико-химическая модификации кристаллических компонентов серных вулканизирующих систем в бинарных и сложных смесях не приводят к изменению основных закономерностей серной вулканизации непереломных эластомеров. Они вызывают лишь снижение энергии активации и изменение кинетики процесса, поскольку его лимитирующая стадия — химическая активация серы молекулярными, аминными, диалкилдитиокарбаматными и карбоксилатными комплексами — осуществляется в кинетической области в благоприятных условиях и более эффективно, чем при раздельном введении химикатов-добавок в эластомерные композиции.

Кроме того, модификация химикатов-добавок обеспечивает наиболее полное выполнение ими своих функций, что позволяет уменьшить концентрации компонентов в эластомерных композициях (концентрация оксида цинка в модифицированных серных вулканизирующих системах может быть уменьшена в 2–2.5, а ускорителей — в 1.1–1.3 раза).²⁸

4. Влияние кристаллохимических характеристик химикатов-добавок на взаимосвязь структура—свойство при направленном формировании их молекул

Попытки использования квантовохимических расчетов для сознательного формирования молекулярной структуры химикатов-добавок, исходя из заданных свойств полимерных композиций, предпринятые в последние годы,^{62, 82–85} не привели к желаемым результатам, поскольку в этих расчетах не учитывалось изменение физических и химических свойств компонентов в результате их взаимодействия друг с другом в кристаллическом состоянии.

Поэтому в квантовохимических расчетах необходимо учитывать присутствие других кристаллических компонентов и возможность их взаимодействия с исходными соединениями с образованием эвтектических составов и молекулярных комплексов.

Теоретическое исследование механизма антиоксидантного действия стерически затрудненных фенолов в полиолефинах позволило установить,⁸³ что их антиоксидантная активность определяется донорно-акцепторными свойствами пара- и орто-заместителей. Известно,^{86, 87} что эффективность ускорителя повышается с увеличением его нуклеофильности. В то же время исследования ингибирующего действия ароматических аминов при различных видах старения резин показали,⁸⁵ что величины экспериментально полученных молекулярных индексов реакционной способности, характеризующих способность аминов вступать в гетеролитические и гомолитические реакции, отличаются от расчетных. Это обусловлено физико-химическим взаимодействием ароматических аминов в эластомерных композициях с компонентами серных вулканизирующих систем. В результате такого взаимодействия образуются эвтектические смеси и молекулярные комплексы, в которых конфигурация и орбитальное состояние молекул,⁷⁵ а, следовательно, π -электронная плотность и индекс свободной валентности изменены по сравнению с таковыми в исходных компонентах. Данное предположение подтверждается хорошей корреляцией расчетных и экспериментальных данных, полученных при исследовании влияния стерически затрудненных фенолов в полиолефинах (в отсутствие других кристаллических компонентов) и в эластомерных композициях — производных тифталмида — на процессы вулканизации.⁸⁸ Они проявляют малую активность по отношению к нуклеофильным и электрофильным компонентам вулканизирующих систем вследствие своей склонности к гомолитическим реакциям.⁸⁹

Эффективность антиоксидантов и антиозонантов в процессах старения полимеров определяется образованием водородных связей в этих системах. Установлено,⁹⁰ что наличие водородных связей в кристаллических антиоксидантах и антиозонантах является одной из причин относительно низкой их растворимости в эластомерах. Увеличение полярности эластомера приводит к повышению растворимости противостарителя за счет усиления межмолекулярного взаимодействия вплоть до образования водородных связей между макромолекулами эластомера и молекулами антиоксидантов и антиозонантов. В то же время образование водородных связей в системе полимер—антиоксидант снижает эффективность антиоксиданта.⁹¹

Функциональная эффективность химикатов-добавок понижается при образовании водородных связей между молекулами различных компонентов. Так, водородные связи

снижают активность аминного ускорителя серной вулканизации и ингибирующую активность резорцина при окислении резины.⁹²

Молекулы химикатов-добавок, не способные образовывать водородные связи, но проявляющие относительно друг друга нуклеофильные и электрофильные свойства, могут формировать π - и n -комплексы, что вызывает повышение эффективности компонентов. Возрастание активности молекул в таких комплексах по сравнению с их основным состоянием⁶³ происходит за счет взаимодействия π^* -разрыхляющих орбиталей одного компонента с несвязывающими орбиталями атомов азота, серы или кислорода другого компонента, или с заполненными $3d$ -орбиталями атома цинка.⁶⁸

Таким образом, для повышения функциональной эффективности химикатов-добавок в эластомерных композициях целесообразно добиваться уменьшения вероятности возникновения водородных связей между компонентами и увеличения вероятности образования молекулярных комплексов. Этого можно достичь, подбирая химикаты-добавки путем сопоставления их молекулярных диаграмм, кристаллохимических характеристик и диаграмм состояния бинарных систем компонентов.²⁸

IV. Заключение

Проведенный анализ показывает, что сравнение температур плавления химикатов-добавок, конфигураций их молекул, π -электронной плотности и индекса свободной валентности атомов в молекулах позволяет управлять образованием в бинарных и сложных смесях этих компонентов простых эвтектик, твердых растворов замещения, молекулярных комплексов и полисульфидных соединений, а также определять оптимальные условия получения систем с заранее заданными свойствами. Подобные системы и соединения более эффективны, чем исходные компоненты, так как они обеспечивают большую дефектность и дисперсность кристаллических частиц, а это повышает химическую активность компонентов. Образование молекулярных комплексов и новых соединений в эвтектических смесях еще больше увеличивает эффективность кристаллических ускорителей в процессах вулканизации, поскольку это повышает их тиофильность и облегчает взаимодействие с молекулами серы при получении полисульфидных соединений и гидрополисульфидаминов, обладающих высокой вулканизирующей активностью.

Формирование полисульфидных соединений в таких смесях позволяет понизить концентрации ускорителей и оксида цинка в серных вулканизирующих системах без снижения или даже с повышением их эффективности по сравнению с контрольными вулканизирующими системами.²⁸ Кроме того, резкое падение температур плавления химикатов-добавок в эвтектических смесях позволяет гранулировать расплавы без введения связующих веществ, получая при этом прочные, сыпучие и легкоплавкие гранулы. Применение таких гранул исключает пыление порошкообразных компонентов и улучшает экологическую ситуацию при переработке эластомерных композиций и полимеров.

Важным достоинством физической и физико-химической модификаций химикатов-добавок является возможность предсказывать на основании кристаллохимических характеристик и молекулярных диаграмм компонентов образование в бинарных и сложных системах простых эвтектик, твердых растворов замещения, молекулярных комплексов и оценивать их влияние на свойства эластомерных композиций и резин. Это преимущество может быть использовано при разработке принципиально нового, научно обоснованного подхода к созданию рецептур эластомерных композиций.

Литература

1. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
2. I.B.Gardiner. *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 13129 (1968)
3. M.Ikeda, T.Yamamoto, Y.Shinozaki, N.Wada, Y.Kaneko. *Radioisotopes*, **22**, 556 (1973)
4. Б.С.Гришин, И.А.Туторский, Е.Э.Потапов. *Высокомолекулярное соединение*, **16A**, 130 (1974)
5. И.А.Ланда, А.С.Кузьминский, С.А.Рейлингер, Н.Г.Колядина. *Каучук и резина*, (9), 12 (1973)
6. *Химические добавки к полимерам. Справочник*. Химия, Москва, 1973
7. B.Spiegelhalder, R.Preussman. *Carcinogenesis*, **4**, 1147 (1983)
8. I.M.Fajen, G.A.Carison, D.P.Rounbehler, T.Y.Fan, R.Vita, V.E.Goff, G.S.Edwards, D.H.Fine, V.Reinhold, K.Biemann. *Science*, **205**, 1262 (1979)
9. W.Hoffman. *GAK: Gummi, Fasern, Kunstst.*, **43**, 562 (1990)
10. D.W.Chasar, P.D.Matheny. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **44**, 435 (1991)
11. I.Zieltow. *Kunststoffberater*, **81**, 427 (1991)
12. G.Catania. *Umwelt*, **20**, 631 (1990)
13. A.V.Acaraglu. *Proc. Eng. News*, **15**, 52 (1987)
14. Ю.Н.Нейенкирхен, А.А.Донцов, Б.С.Гришин, Г.В.Инсарова. *Каучук и резина*, (2), 35 (1983)
15. Пат. 1570125 ФРГ; *РЖХим.*, 5Т570П (1978)
16. Д.Л.Федюкин, Т.И.Виноградова, Л.А.Данченко, Н.В.Ермилова. *Каучук и резина*, (1) 11 (1973)
17. А.А.Донцов, Б.С.Гришин. *Каучук и резина*, (2) 40 (1984)
18. Заявка 59-80438 Япония; *РЖХим.*, 8У27П (1985)
19. Заявка 62-537 Япония; *РЖХим.*, 24У52П (1987)
20. Пат. 4895884 США; *РЖХим.*, 6У30П (1991)
21. А.А.Мухутдинов. *Модификация серных вулканизирующих систем и их компонентов*. ЦНИИТЭИИ, Москва, 1989
22. Н.М.Эмануэль. *Успехи химии*, **50**, 1721 (1981)
23. Г.В.Карпухина, Н.М.Эмануэль. *Докл. АН СССР*, **276**, 1163 (1984)
24. А.А.Мухутдинов, В.Н.Зеленова. *Каучук и резина*, (7), 28 (1988)
25. А.А.Мухутдинов, С.Л.Смолянинов, В.С.Минкин, И.Г.Шайхиев. *Каучук и резина*, (4), 22 (1989)
26. А.А.Мухутдинов, И.Г.Шайхиев, Р.З.Мусин. *Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров*. КХТИ, Казань, 1991
27. В.М.Билобров. *Водородная связь. Внутримолекулярные взаимодействия*. Наук. думка, Киев, 1991
28. А.А.Мухутдинов. Дис. ... д-ра хим. наук, КГТУ, Казань, 1993
29. П.Сайке. *Механизм реакций в органической химии*. Химия, Москва, 1971
30. Ж.Матье, Р.Панико. *Курс теоретических основ органической химии*. Мир, Москва, 1975
31. A.Walberg. *Acta Crystallogr.*, **34**, 392 (1978)
32. T.Adzami, X.Sudzuka, F.Ono. *J. Soc. Rubber Ind. Jpn.*, **39**, 62 (1966)
33. K.Marry. *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1509 (1965)
34. V.Malta, R.Celotti, R.Zannetti, A.F.Martelli. *J. Chem. Soc., B*, **3**, 548 (1971)
35. J.P.Chesik, J.Donohue. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **27**, 1441 (1971)
36. T.Adzami, I.Imazu. *J. Soc. Rubber Ind. Jpn.*, **37**, 413 (1964)
37. A.Radha. *Z. Kristallogr.*, **171**, 225 (1985)
38. С.П.Попков. *Физико-химические основы переработки растворов полимеров*. Химия, Москва, 1976
39. Л.Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. Мир, Москва, 1969
40. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987
41. *Физическая энциклопедия*. Сов. энциклопедия, Москва, 1990
42. А.И.Китайгородский. *Смешанные кристаллы*. Наука, Москва, 1983
43. В.М.Залкин. *Журн. физ. химии*, **43**, 299 (1969)
44. В.М.Залкин. *Журн. физ. химии*, **57**, 499 (1983)
45. А.Я.Ерченкова, М.З.Рахман, М.А.Штерн, Л.Н.Гогина. *Каучук и резина*, (11), 12 (1973)

46. T.Yanop, M.Masno, S.Maeda. *J. Soc. Rubber Ind. Jpn.*, **64**, 605 (1991)
47. П.А.Коузов, А.Д.Мальгин, Г.М.Скрябин. *Очистка от пыли, газов и воздуха в химической промышленности*. Химия, Москва, 1982
48. П.В.Даквертс. *Газо-жидкостные реакции*. Химия, Москва, 1973
49. С.Уэйлес. *Фазовые равновесия в химической технологии*. Мир, Москва, 1989
50. Э.В.Зимин, А.Б.Кусов. *Каучук и резина*, (6), 23 (1968)
51. И.Д.Ходжаева, В.В.Марков, Г.В.Инсарова, Л.Д.Филиппович, З.Н.Тарасова, Г.М.Плавник. *Коллоид. журн.*, **41**, 315 (1979)
52. Б.С.Гришин, В.И.Борисов, И.Д.Ходжаева, В.А.Шершнев, З.Н.Тарасова. *Коллоид. журн.*, **40**, 972 (1978)
53. А.А.Донцов, В.А.Шершнев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **31**, 88 (1986)
54. П.А.Рейбиндер. *Поверхностные явления в дисперсных системах*. Наука, Москва, 1978
55. И.Губен-Вейль. *Методы органической химии*. Химия, Москва, 1967
56. Л.П.Бондарь, В.А.Бороховский, Г.И.Бролинский. *Физико-химические свойства серы*. ЦНИИТЭИИ, Москва, 1985
57. М.А.Менковский, В.Т.Яворский. *Технология серы*. Химия, Москва, 1985
58. Л.Б.Симаненкова, К.В.Маркушевская, М.Н.Волоктруб, Г.В.Тархов. *Каучук и резина*, (7), 18 (1982)
59. В.А.Игнатов. *Журн. общ. химии*, **49**, 1122 (1979)
60. А.И.Зубенко, А.Г.Пилипенко, Л.И.Савранский. *Координац. химия*, **10**, 1219 (1984)
61. Н.В.Мельникова, А.И.Зубенко, А.Г.Пилипенко. *Укр. хим. журн.*, **53**, 472 (1987)
62. А.А.Шуркус, П.П.Пипирайте, А.Б.Болотин, Л.Б.Симаненкова. *Теорет. и эксперим. химия*, **20**, 627 (1984)
63. К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум. *Квантовая органическая химия*. Мир, Москва, 1967
64. В.А.Игнатов, Л.С.Дегтярев, Л.Ф.Протопопова, М.С.Фельдштейн. *Каучук и резина*, (9), 18 (1975)
65. S.I.Satava. *J. Soc. Rubber Jpn.*, **44**, 356 (1971)
66. А.Б.Болотин, П.П.Пипирайте, А.Ю.Ружене, Б.Н.Горбунов, Г.В.Тархов, Л.Б.Симаненкова. *Журн. структурн. химии*, **29**, 19 (1988)
67. А.С.Кузьминский, С.М.Кавун, В.П.Кирпичев. *Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров*. Химия, Москва, 1976
68. Л.Эндрюс, Р.Кифер. *Молекулярные комплексы в органической химии*. Мир, Москва, 1967
69. Г.Цундель. *Гидратация и межмолекулярное взаимодействие*. Мир, Москва, 1972
70. В.И.Овчаров, Б.Л.Пикалов, М.В.Быков. *Каучук и резина*, (5), 20 (1985)
71. Т.В.Шестакова, А.М.Евдокимов, Е.В.Коротышев, В.О.Рейхсфельд, А.Б.Кусов. *Журн. орг. химии*, **6**, 1929 (1970)
72. Т.В.Тарасов, И.И.Вишняков, Б.С.Гришин. *Каучук и резина*, (5), 39 (1991)
73. А.А.Мухутдинов. *Каучук и резина*, (6), 38 (1993)
74. А.А.Донцов. *Процессы структурирования эластомеров*. Химия, Москва, 1978
75. Е.Н.Гурьянова, И.П.Ромм. *Журн. физ. химии*, **62**, 2687 (1988)
76. T.D.Skinner, A.A.Watson. *Rubber Age*, **99**, 76 (1967)
77. А.В.Машкина. *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы*. Наука, Новосибирск, 1977
78. V.A.Shershnev. *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 537 (1982)
79. В.Духачек, Р.Ш.Френкель. *Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине*. Киев, 1978
80. V.Milligan. *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 1115 (1966)
81. R.N.Campbell, R.M.Wise. *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 650 (1964)
82. А.Б.Болотин, Б.Н.Горбунов, А.А.Ефимов, П.П.Пипирайте, А.Ю.Ружене. *Теорет. и эксперим. химия*, **25**, 594 (1989)
83. А.Б.Болотин, П.П.Пипирайте, А.Ю.Ружене, Л.Б.Симаненкова. *Теорет. и эксперим. химия*, **26**, 73 (1990)
84. А.Б.Болотин, П.П.Пипирайте, Б.Н.Горбунов. *Теорет. и эксперим. химия*, **27**, 165 (1991)
85. П.К.Липлянин. В кн. *Тез. докл. Первой Российской науч.-практ. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее»*. Москва, 1993. С.68
86. Л.Б.Симаненкова, К.В.Макушевская, Г.В.Тархов, А.А.Шуркус. *Каучук и резина*, (5), 23 (1983)
87. G.Mathew, V.Kuriakose, A.C.Kuriakose. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **45**, 490 (1992)
88. С.М.Кавун, В.А.Палюлин, М.М.Донская, Ю.М.Генкина. В кн. *Тез. докл. Первой Российской науч.-практ. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее»*. Москва, 1993. С.65
89. Г.А.Блох. *Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1978
90. Л.С.Фельдштейн, А.С.Кузьминский. *Каучук и резина*, (10), 16 (1970)
91. М.Л.Андропов, Г.Е.Зайков, З.К.Майзус, Н.М.Эмануэль. *Журн. физ. химии*, **41**, 2002 (1967)
92. Е.Э.Потапов, И.А.Туторский, Л.Е.Чернуха, Е.Т.Головин, Б.А.Догадкин. *Каучук и резина*, (11), 18 (1970)

MODIFICATION OF CHEMICAL ADDITIVES TO ELASTOMERIC COMPOSITIONS

A.A.Mukhutdinov, B.S.Grishin

*Kasan' State Technological University
68, K.Marx Ul., 420015 Kasan', Russian Federation
Research Institute of Tire Industry
27, Burakov Ul., 105118 Moscow, Russian Federation*

Physicochemical basis of modification of crystalline chemical additives to elastomeric compositions has been reviewed. Scientifically developed classification of different types of physical as well as physicochemical modification has been considered to depend on the factors such as molecular configuration in crystal, crystal particle defectiveness and dispersivity, melting point differences and the presence of nucleophilic and electrophilic centres in binary and complex eutectic mixtures. The physical and chemical synergism of binary system components in elastomeric compositions, depending on their physical and chemical phenomena, determines the effectivity of different types of these chemical additives. Relationships between physical and chemical phenomena, which take place in chemical additive modification processes of binary and complex eutectic mixtures has been revealed; these phenomena has been shown to influence on the properties of elastomeric compositions and ecological state of their production, as well as the structure-property relationship when constructing chemical additive molecules by quantum chemistry calculations.

Bibliography — 92 references.

Received 4th April 1994