

Modifikácia klinoptilolitu, jeho aplikácia do gumárenských zmesí a štúdium priebehu silanizačnej reakcie

Modification of Clinoptilolite and its Application in the Rubber Compounds and Study of the evolution of the Silanization Reaction

prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; Ing. Ivan Labaj

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Klinoptilolit je jeden z najrozšírenejších druhov prírodných zeolitov, ktorý našiel rozsiahle uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu. Minerálne plnivá, akými sú aj zeolity, majú povrch rovnomerne pokrytý silanolovými skupinami: Si – OH, prostredníctvom ktorých môžu reagovať so silánmi. Práca sa zaoberá povrchovou modifikáciou klinoptilolitu tromi rôznymi silánmi, konkrétne Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid, (3-aminopropyl)triethoxysilán a 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylát. Následne modifikované formy klinoptilolitu boli v kombinácii so sadzami primiešané do gumárenskej zmesi pri rôznych teplotách miešania. Pri stanovení priebehu silanizácie je dôležitá teplota, pri ktorej silanizácia prebieha, pretože ako u väčšiny chemických reakcií, má teplota vplyv na jej priebeh a reakčnú rýchlosť. Z uvedeného dôvodu sa študoval priebeh silanizačnej reakcie jednotlivých gumárenských zmesí na prístroji PRPA 2000.

Kľúčové slová: klinoptilolit; modifikácia; silány; gumárenské zmesi; silanizačná reakcia

Clinoptilolite belongs to abundant natural zeolites, which has the extensive application in various industries. Mineral fillers, such as the zeolites, have a surface evenly covered with Si - OH silanol groups, through which the reaction with the silanes can occur. The paper deals with a surface modification of the clinoptilolite with the use of three different silanes, namely: bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulphide, (3-aminopropyl) triethoxysilane and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. Subsequently, modified forms of clinoptilolite were mixed with carbon black in ratio 1:1 and added into rubber compounds at different temperatures of the first step mixing (140 °C, 150 °C, 160 °C). At the determination of the course of the silanization, it is important to monitor the temperature, at which the silanization takes place, because, as in most chemical reactions, the temperature has an influence on the process of a reaction rate. Therefore, the evolution of the silanization reactions of individual rubber compounds was studied using the PRPA 2000 device. The test was divided into two parts where the first part of the filler - filler interaction was determined at low deformation (1 %) and by this way, the size of the elastic moment (G') was recorded. In the second part, there is the higher deformation (450 %) and using this deformation, the size of the torque moment (S') was determined (cohesion polymer network). The lower interaction of the filler – filler system leads to the better dispersion of the used filler and the freer silanization groups are created enabling a reaction with silane, and it is the evidence about the higher efficiency of the silanization reaction. Conversely, the value of the torque moment (S') at high angles of deformation indicates, whether the effect of temperature during silanization reactions prevents the undesired compound vulcanization beyond the limit. Based on the results obtained during the study of the evolution of the silanization reaction, it is clear that different temperature of the first step mixing is suitable for different types of silane. On the other side, it can be concluded that the most efficient silanization was achieved with the use of Z2/150 mixture, which had been silanized by (3-aminopropyl)triethoxysilane, while the temperature of the first step mixing was 150 °C.

Key words: clinoptilolite, modification, silanes, rubber compounds, silanization reaction

Medzi najdôležitejšie technologické postupy v gumárskej technológii patrí miešanie zmesí. Každá zložka pridávaná do polymérnej zmesi zastáva špecifickú funkciu a konečnému výrobku dodáva osobitú charakteristiku. Významnú zložku gumárenskej zmesi tvoria plnivá. Vo funkcii štandardného plniva aplikovaného do kaučukových zmesí sa už dlhé roky používajú sadze,

ktoré výslednému produktu dodávajú optimálne fyzikálne a mechanické vlastnosti a charakteristickú čiernu farbu. Avšak z environmentálneho, ako aj ekonomického hľadiska nie sú až také vhodné. Sadze patria medzi prachové nanočastice, ktoré sa môžu ľahko dostať do pľúc a pôsobiť karcinogénne na dýchacie cesty. Z tohto dôvodu sa hľadajú iné plnivá, ktoré by dokázali sadze

úplne, alebo aspoň čiastočne nahradiť. Jednou z možných alternatív sú svetlé plnivá, ktoré však v porovnaní so sadzami vykazujú menší merný povrch a nižšiu aktivitu [1 – 3]. Preto je žiadúce ich povrchovo modifikovať, čím sa zlepšuje interakcia plniva a kaučukovej matrice, a následne dochádza k zlepšeniu spracovateľských vlastností zmesi a fyzikálnych a mechanických parametrov výsledných produktov. K najčastejšie používaným svetlým plnivám v gumárskom priemysle patrí silika a kaolín. Mnohé štúdie sa však zaoberajú možnosťou aplikácie do polymérnych zmesí rôznych ďalších druhov alternatívnych minerálnych plnív na báze prírodných hliníto-kremičitanov, medzi ktoré patrí aj zeolit [3, 4]. Klinoptilolit je jeden z najrozšírenejších druhov prírodných zeolitov, ktorý našiel rozsiahle uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu. Patrí do skupiny heulanditu. Jeho chemický vzorec je $(Ca_2Na_2)(AlSi_3O_8) \cdot 5H_2O$ a oproti heulanditu má zvýšený obsah SiO_2 , H_2O a alkálií K a Na. Klinoptilolit sa používa aj ako plnivo do gumárskych zmesí, no jeho použitie ako surového plniva nie je dostatočne efektívne. Kvôli zefektívneniu a zlepšeniu vlastností plniva sa tento minerál povrchovo modifikuje. Jednou z najčastejšie používaných modifikácií je aj silanizácia pomocou organických silánov [5 – 9]. Ondrušová a kolektív vo svojej štúdii [10] skúmali vplyv modifikovaného plniva na báze klinoptilolitu po jeho aplikácii do polymérnych materiálov. Minerálne plnivo bolo povrchovo modifikované pomocou (3-aminopropyl)triethoxysilánom (APTES) a aplikované do gumárskej zmesi. Skúmal sa vplyv silanizácie plniva na jeho účinnosť v polymérnej matrici, na reologické a vulkanizačné charakteristiky a fyzikálne a mechanické vlastnosti zmesi. Výsledky boli porovnané so štandardnou kaučukovou zmesou s plnivom – sadzami a tiež s nemodifikovaným plnivom na báze klinoptilolitu. Z výskumu vyplýva, že modifikovaný klinoptilolit zlepšuje spracovateľské vlastnosti zmesi a tiež rýchlosť vytvrdzovania zmesi.

Experiment

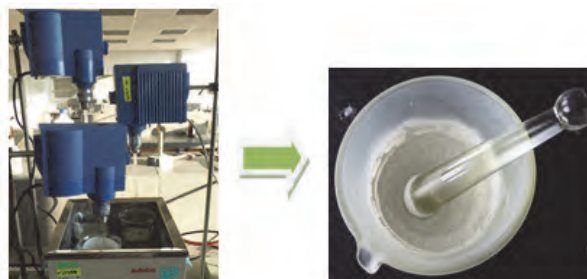
Povrchová modifikácia prírodného zeolitu

Prírodný zeolit – klinoptilolit z povrchového lomu v Nižnom Hrabovci, s veľkosťou častíc $< 7 \mu m$ bol povrchovo modifikovaný silánmi:

- Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid (S1),
- (3-aminopropyl)triethoxysilán (S2),
- 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylát (S3).

Príprava modifikovaných foriem zeolitu sa uskutočnila za rovnakých podmienok, kde sa na 100 hmotnostných dielov plniva pridali 3 hmotnostné diely modifikačného činidla, 130 ml etanolu a 170 ml vody. Takto pripravený koloidný roztok sa vložil do vodného kúpeľa, ktorý bol

vytemperovaný na teplotu $50^\circ C$ (obr. 1) a nechal sa miešať elektrickým hriadeľovým miešadlom (IKA RW 16 basic) pri 250 otáčkach za minútu. Po dobu jednej hodiny sa uskutočnila modifikácia povrchu zeolitu. Modifikovaná tuhá fáza sa z vodnej suspenzie následne izolovala, vzorka sa vysušila v sušiarňi pri teplote $105 \pm 5^\circ C$ a nakoniec podržila pomocou mažiara.



Obr. 1 Príprava modifikácie prírodného zeolitu – klinoptilolitu silánmi
Fig. 1 Preparation of modified natural zeolite – clinoptilolite by silanes

Prehľad pripravených vzoriek alternatívnych plnív je uvedený v tab. 1.

Tab. 1 Označenie pripravených alternatívnych plnív
Tab. 1 Designation of prepared alternative fillers

Označenie vzorky	Popis vzorky
NZ	nemodifikovaný prírodný zeolit
Z1	prírodný zeolit modifikovaný bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfidom
Z2	prírodný zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom
Z3	prírodný zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom

Príprava gumárskych zmesí

Behúňové gumárske zmesi boli pripravené podľa normy STN 62 1425 [11] dvojstupňovým miešaním v laboratórnom mixéri Brabender s objemom komory $80 cm^3$. V prvom stupni miešania boli zmesi miešané pri frekvencii otáčok $50 min^{-1}$ a pri troch rôznych teplotách: 140, 150 a $160^\circ C$. Do prvého stupňa boli pridané: kaučuky, aktivátory, plnivá (sadze + zeolit pred a po modifikácii v pomere 1:1, pri celkovom plnení plnív 87 dsk), antidegradanty a zmäkčovadla. Po odležaní zmesi z prvého stupňa po dobu 24 hodín nasledoval druhý stupeň miešania pri teplote $110^\circ C$ a frekvencii otáčok $50 min^{-1}$. Do druhého stupňa miešania sa okrem rozpracovanej zmesi z prvého stupňa miešania pridali: vulkanizačné činidlo a urýchľovače. Rozdiel u týchto zmesí spočíval v použití rôzneho typu plniva a v rôznej teplote miešania prvého stupňa (tab. 2).

Tab. 2 Označenie gumárenských zmesí a použité plnivé
Tab. 2 Designation of rubber compounds and used fillers

Označenie	Použitie plnivo	Teplota miešania 1. stupňa (°C)
NZ/140	sadze + nemodifikovaný zeolit	140
NZ/150	sadze + nemodifikovaný zeolit	150
NZ/160	sadze + nemodifikovaný zeolit	160
Z1/140	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	140
Z1/150	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	150
Z1/160	sadze + zeolit modifikovaný bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidom	160
Z2/140	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	140
Z2/150	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	150
Z2/160	sadze + zeolit modifikovaný (3-aminopropyl)triethoxysilánom	160
Z3/140	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	140
Z3/150	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	150
Z3/160	sadze + zeolit modifikovaný 3-(trimethoxysilyl)propylmetakrylátom	160

Výsledky a diskusia

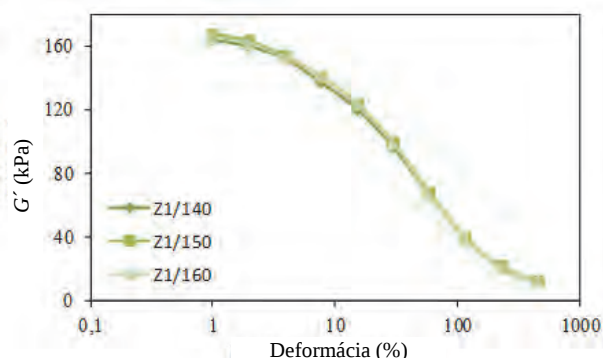
Stanovenie priebehu vulkanizácie

Pri stanovení priebehu silanizácie je dôležitá teplota, pri ktorej silanizácia prebieha, pretože ako u väčšiny chemických reakcií, má teplota vplyv na jej priebeh a reakčnú rýchlosť. Preto sa priebeh silanizačnej reakcie určoval pre každý typ použitého silánu pri rôznych teplotách miešania zmesí a namerané hodnoty sa potom porovnávali. Skúška je rozdelená do dvoch častí, kde v prvej časti sa stanovuje miera interakcie plnivo-plnivo pri nízkych hodnotách deformácie (1 %) a zaznamenáva sa veľkosť elastického momentu G' . V druhej časti je deformácia vysoká (450 %) a hodnotí sa veľkosť krútiaceho momentu S' (súdržnosť polymérnej siete). Čím je interakcia plnivo-plnivo nižšia, tým je lepšia disperzia použitého plniva a tým viac voľných silanizačných skupín je prístupných pre reakciu so silánom. Z uvedeného vyplýva vyššia účinnosť silanizačnej reakcie. Naopak, hodnota krútiaceho momentu S' pri vysokých uhloch deformácie ukazuje, či vplyvom teploty pri silanizačných reakciách nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi. Keby pri silanizačnej reakcii bola prekročená kritická teplota, došlo by k uvoľneniu síry a tá by spôsobila sieťovanie kaučukových reťazcov. Hodnota krútiaceho momentu S' by preto mala byť čo najnižšia, lebo so zvyšujúcou sa hodnotou S' narastá riziko degradácie silánu.

Tab. 3 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z1/140, Z1/150, a Z1/160
Tab. 3 Evolution of the silanization for Z1/140, Z1/150, and Z1/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G'(1\%)$	$S'(450\%)$
Z1/140	163,87	9,27
Z1/150	167,57	9,96
Z1/160	165,20	10,02

V prvej fáze sa porovnávali výsledky zmesí Z1/140, Z1/150, Z1/160, s obsahom plniva modifikovaného pomocou bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidu, miešané v prvom stupni miešania pri rôznych teplotách. Hodnotil sa teda vplyv teploty miešania na silanizačnú reakciu týchto gumárenských zmesí.



Obr. 2 Priebeh silanizácie zmesí Z1/140, Z1/150 a Z1/160
Fig. 2 Evolution of the silanization of Z1/140, Z1/150 and Z1/160 rubber compounds

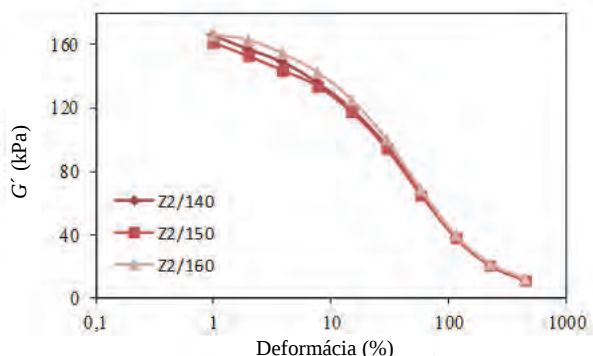
Z výsledkov hodnotenia zmesí Z1/140, Z1/150 a Z1/160 (tab. 3, obr. 2) vyplýva, že najúčinnnejšie prebehla silanizácia u zmesi Z1/140 s obsahom plniva modifikovaného silánom bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfid, ktorej miešanie prvého stupňa sa uskutočnilo pri teplote 140 °C. Pri tejto zmesi možno pozorovať mierny pokles elastického modulu G' a taktiež pokles krútiaceho momentu S' , čo potvrdzuje, že nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi a degradácii silánu. So zvyšovaním teploty miešania došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu a tiež krútiaceho momentu S' . Z uvedeného vyplýva, že vyššia teplota mala negatívny vplyv na priebeh silanizácie a silanizačná reakcia mala najvyššiu účinnosť pri teplote miešania prvého stupňa 140 °C.

Tab. 4 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z2/140, Z2/150 a Z2/160
Tab. 4 Evolution of the silanization for Z2/140, Z2/150, and Z2/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G'(1\%)$	$S'(450\%)$
Z2/140	165,74	9,34
Z2/150	161,24	9,33
Z2/160	166,17	10,17

Z výsledkov hodnotenia priebehu silanizácie u zmesi Z2/140, Z2/150 a Z2/160 zobrazených v tab. 4 vyplýva, že najvyššia účinnosť silanizácie sa dosiahla v prípade zmesi Z2/150 s obsahom zeolitu modifikovaného pomocou (3-aminopropyl)triethoxysilánu a miešanie

prvého stupňa zmesi sa uskutočnilo pri teplote 150 °C. U tejto zmesi sa prejavil pokles elastického modulu G' a taktiež pokles krútiaceho momentu S' (obr. 3), čo znamená, že nedošlo k nežiadúcemu navulkanizovaniu zmesi a degradácii silánu. Pri teplote miešania 140 aj 160 °C došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu a aj krútiaceho momentu S' , z čoho vyplýva, že tieto teploty mali negatívny vplyv na priebeh silanizácie. Najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie sa u tohto typu silánu dosiahla pri teplote miešania prvého stupňa 150 °C.



Obr. 3 Priebeh silanizácie zmesí Z2/140, Z2/150 a Z2/160

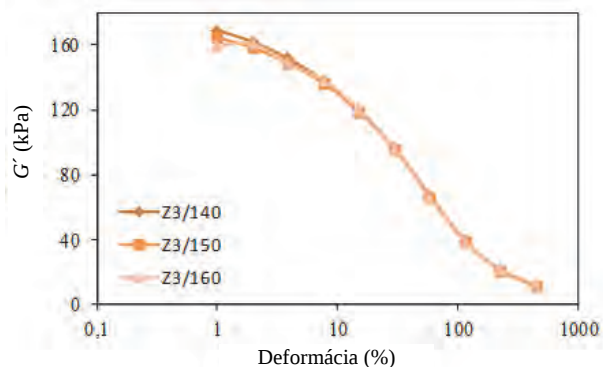
Fig. 3 Evolution of the silanization of Z2/140, Z2/150 and Z2/160 rubber compounds

Z výsledkov hodnotenia priebehu silanizácie u zmesí Z3/140, Z3/150, Z3/160 (tab. 5) vyplýva, že silanizácia najúčinnnejšie prebehla u zmesi Z3/160, kde sa miešanie prvého stupňa uskutočnilo pri teplote 160 °C s použitím plniva modifikovaného pomocou silánu 3-(trimetoxysilyl)propyl-metakrylátu. Táto zmes preukázala pokles elastického modulu G' . Krútiaci moment S' (obr. 4) u tejto zmesi bol zase najvyšší v porovnaní s ostatnými zmesami, avšak jeho hodnota nebola kritická, takže môžeme predpokladať, že pri zmesi Z3/160 nedošlo k nežiaducemu navulkanizovaniu a degradácii silánu. Na grafe možno pozorovať, že znížením teploty prvého stupňa miešania došlo k miernemu zvýšeniu elastického modulu, súčasne však ku zníženiu krútiaceho momentu S' . Experimentálny meranie preukázalo, že zvýšenie teploty v prípade vzoriek zmesi Z3 má pozitívny vplyv na proces silanizácie. Riziko degradácie však so zvyšovaním teploty tiež narastá. Silanizačná reakcia u zmesi Z3 s daným typom silánu bude preto najúčinnnejšia pri teplote miešania prvého stupňa 160 °C.

Tab. 5 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z3/140, Z3/150 a Z3/160

Tab. 5 Results of the evolution of the silanization for Z3/140, Z3/150 and Z3/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G' (1 \%)$	$S' (450 \%)$
Z3/140	169,12	9,61
Z3/150	164,56	9,48
Z3/160	159,22	10,06



Obr. 4 Priebeh silanizácie zmesí Z3/140, Z3/150 a Z3/160

Fig. 4 Evolution of the silanization for Z3/140, Z3/150 and Z3/160 rubber compounds

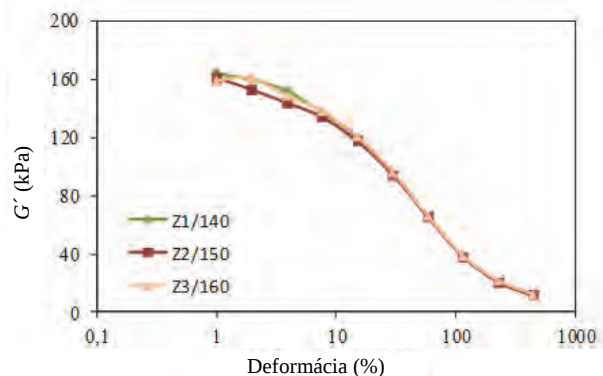
Z porovnania predchádzajúcich výsledkov vyplýva, že silanizačná reakcia prebehla najúčinnnejšie u zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160, z čoho možno usudzovať, že pre každý druh silánu vyhovuje iná teplota miešania prvého stupňa. Ďalej pre porovnanie nielen vplyvu teploty, ale aj rôzneho druhu použitého silánu sú parametre zmesi s najlepšimi výsledkami uvedené v tab. 6 a ich grafické znázornenie na obr. 5.

Tab. 6 Výsledky priebehu silanizácie zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160

Tab. 6 Results of the evolution of the silanization for Z1/140, Z2/150 and Z3/160 rubber compounds

Označenie vzorky	$G' (1 \%)$	$S' (450 \%)$
Z1/140	163,87	9,27
Z2/150	161,24	9,33
Z3/160	159,22	10,06

Z grafického znázornenia priebehu silanizácie (obr. 5) zmesí Z1/140, Z2/150, Z3/160 s obsahom plniva modifikovaných rôznymi silánmi je zjavné, že najvyššia účinnosť silanizácie sa dosiahla pri vzorke Z3/160, s obsahom plniva silanizovaného silánom (3 aminopropyl)triethoxysilánom s miešaním prvého stupňa pri teplote 160 °C.



Obr. 5 Priebeh silanizácie zmesí Z1/140, Z2/150 a Z3/160

Fig. 5 Evolution of the silanization for Z1/140, Z2/150 and Z3/160 rubber compounds

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov hodnotenia priebehu silanizačnej reakcie je zrejmé, že pre každý druh silánu vyhovuje iná teplota miešania prvého stupňa. V prípade zmesi s plnivom modifikovaným s použitím bis[3(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfidu sa dosiahla najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie pri teplote miešania 140 °C, v prípade zmesi s plnivom modifikovaným pomocou (3aminopropyl)trietoxysilánu pri teplote 150 °C a v prípade modifikácie plniva s použitím 3-(trimetoxysilyl)propylmetakrylátu sa najvyššia účinnosť silanizačnej reakcie prejavila pri teplote miešania prvého stupňa zmesi 160 °C.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom "Centrum pre testovanie kvality a diagnostiky materiálov" ITMS kód 26210120046, v operačnom programe Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] XANTHOS, M. *Polymers and fillers*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISBN 978-3-527-32361-6.

- [2] REHÁKOVÁ, M., a kol. Využitie prírodného zeolitu typu klinoptilolitu v agrochémii a poľnohospodárstve. *Chemické listy*, 97 (2003) 8, 260–264.
- [3] KLÜPPEL, M., et. al. Carbon black distribution in rubber blends: A dynamic-mechanical analysis. *Rubber chemistry and technology*, 72 (1999) 1, 99–108.
- [4] COLELLA, C. Natural zeolites and environment. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 168 (2007) 3, 999–1035.
- [5] DÁVIDOVÁ, Š. *Základy mineralógie*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2003. ISBN 80-223-1814-0.
- [6] EYDE, T., HOLMES, D. Zeolites. In: KOGEL, J. et al. *Industrial Minerals and Rocks*. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006, pp. 1039–1065. ISBN 978-0 87335-233-8.
- [7] VILMIN, F., et. al. Reactivity of Bis[3-(Triethoxysilyl)Propyl] Tetrasulfide (TESPT) silane coupling agent over hydrated silica: Operando IR spectroscopy and chemometrics study. *The Journal of Physical Chemistry*, 118 (2014) 8, 4056–4071.
- [8] BUDIANTO, E., et. al. Effect of sonification of carbon black and 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) on the properties of rubber – carbon black composite. *Advanced Materials Research*, 746 (2013) 203–210.
- [9] LI, Y., HAN, B. et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. *Composites*, 2014, Part A 62, 52–59.
- [10] ONDRUŠOVÁ, D. et al. Influence of silanization conditions of filler based on clinoptilolite on its efficiency in polymeric systems. *Procedia engineering*, 136 (2016) 21–327.
- [11] STN 62 1425: *Kaučuky. Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.

Sláva dob minulých

Verkehrsrundschau

12.08.2016

Krupp, Mannesmann, Thyssen: veľká jména nejen pro německý ocelářský průmysl, ale pro celé německé hospodářství. Ještě dnes jsou tyto firmy výstavním štítem německého ocelářství. Ale sláva minulých dob už neexistuje. Podniky musí bojovat o přežití. Konkurence se dnes stala globální, největší starost výrobcům oceli však dělá levná ocel z Číny. Aby se nemusely zavírat vysoké pece a propouštět tisíce dělníků, stát subvencuje ocelárny. Následkem subvencí přichází ze zámoří stále více oceli. Převážná většina těchto dodávek přichází do Evropy přes Antverpy a evropské transportní podniky se tomu začínají přizpůsobovat. Současně roste tlak na speditéry, aby dokázali dodávat i menší množství ocelářských výrobků menším odběratelům.

Rusko v hlavních titulcích antidumpingových cen oceli

de.rbth.com

15.08.2016

Evropská unie uvalila antidumpingová cla na plochou ocel, válcovanou za studena z Ruska a Číny. Ruští oceláři jsou rozhodnutí zakročit proti tomuto rozhodnutí u Světové obchodní organizace WHO. Zasažení jsou všichni největší výrobci oceli v Rusku. Příplatky na ocel koncernu MMK z Magnitogorsku činí 18,7 %, pro Severstal 34 % a NLMK z Lipecku 36,1 %. Cla byla vyhlášena s délkou trvání 5 let. EU zavedla antidumpingové šetření na základě stížnosti Evropského ocelářského svazu Eurofer v květnu 2015. Podíl ruské oceli na evropském trhu stoupl mezi lety 2011 a 2014 na téměř dvojnásobek z 5,9 % na 10,1 %. Průměrná cena klesla za tuto dobu o 21 % z 630 na 499 € za tunu.