

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов

Евгений Николаевич Егоров, Николай Иванович Кольцов*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru *

Николай Филиппович Ушмарин

АО "Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева", Социалистическая, 1, Чебоксары, Российская Федерация, 428006

E-mail: ushmarin@mail.ru

В статье исследовано влияние различных технологических добавок: цинколета ВВ 222, лубстаба-01 и МА-L22 – на технологические свойства резиновой смеси, физико-механические и эксплуатационные показатели резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН. Базовая резиновая смесь включала каучук, перкадокс ВС-FF, монометакрилат цинка, малеид Ф, триаллилизотиоцианурат, ацетонанил Н, олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3, технический углерод П 514 и другие ингредиенты. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в две стадии. На первой стадии смешивали каучук БНКС-40АМН с ингредиентами и технологическими добавками. В качестве технологических добавок использовались цинколет ВВ 222, лубстаб-01 и МА-L22. На второй стадии смешения вводились перкадокс ВС-FF и соагенты вулканизации. Для полученных вариантов резиновой смеси исследовались вулканизационные характеристики на реометре MDR 3000 Basic при температуре 170 °С. Изготовленную резиновую смесь вулканизовали в вулканизационном прессе типа Р-V-100-3RT-2-PCD при 150 °С в течение 40 мин. Определение упруго-прочностных и эксплуатационных свойств резины осуществлялось согласно существующим для резиновой промышленности стандартам. Маслостойкость вулканизатов оценивалась по изменению их упруго-прочностных показателей после воздействия стандартной жидкости СЖР-1 при температуре 125 °С, а также по изменению массы образцов после выдержки их в смеси изооктана с толуолом при комнатной температуре. Установлено, что введение технологических добавок в резиновую смесь улучшает распределение технического углерода П 514 и порошкообразных ингредиентов (монометакрилат цинка, малеид Ф, триаллилизотиоцианурат, ацетонанил Н) в матрице каучука. Повышенными упруго-прочностными показателями и их наименьшими изменениями после воздействия агрессивных углеводородных сред характеризуется резина, содержащая технологическую добавку МА-L22. Проведено сопоставление технологических, упруго-прочностных свойств и стойкости к действию агрессивных сред резин, содержащих бутадиен-нитрильные каучуки БНКС-18АМН, БНКС-28АМН и БНКС-40АМН с оптимальными для них технологическими добавками. Установлено, что резина, содержащая БНКС-40АМН и технологическую добавку МА-L22, характеризуется улучшенными вулканизационными свойствами, повышенными упруго-прочностными показателями и наименьшими их изменениями после воздействия агрессивных углеводородных сред.

Ключевые слова: технологические добавки, бутадиен-нитрильные каучуки, маслостойкие резины, технологические свойства, упруго-прочностные свойства и эксплуатационные свойства

Для цитирования:

Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Технологические добавки для маслостойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 41–46

For citation:

Egorov E.N., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. Technological additives for oil and petrol resistance rubbers based on butadiene-nitrile caoutchoucs. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 6. P. 41–46

TECHNOLOGICAL ADDITIVES FOR OIL AND PETROL RESISTANCE RUBBERS BASED ON BUTADIENE-NITRILE CAOUTCHOUCS

E.N. Egorov, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Evgeny N. Egorov, Nikolay I. Kol'tsov *

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia
E-mail: enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru *

Nikolay F. Ushmarin

The Joint Stock Company "Cheboksary Production Association named after V.I. Chapayev", Socialisticheskaya st., 1, Cheboksary, 428006, Russia
E-mail: ushmarin@mail.ru

The article investigated the influence of various technological additives (zincolet BB 222, lubstab-01 and MA-L22) on the technological properties of the rubber mixture, physical, mechanical and operational characteristics of rubber based on nitrile butadiene caoutchouc BNKS-40AMN. Basic rubber mixture studied included caoutchouc, BC-FF percadox, zinc monomethacrylate, maleide F, triallyl isocyanurate, acetanil N, MGF-9 and THM-3 oligoester acrylates, carbon black P 514 and other ingredients. The rubber mixture was prepared on laboratory rolls LB 320 160/160 in two stages. At the first stage, BNKS-40AMN caoutchouc was mixed with ingredients and processing aids. As technological additives, zincolet BB 222, lubstab-01 and MA-L22 were used. In the second mixing step, BC-FF percadox and vulcanization coagents were introduced. For the obtained variants of the rubber mixture the vulcanization characteristics were studied on an MDR 3000 Basic rheometer at a temperature of 170 °C. The rubber mixture prepared was vulcanized in a P-V-100-3RT-2-PCD type vulcanizing press at 150 °C for 40 min. Determination of elastic-strength and operational properties of rubber were carried out according to the standards existing for the rubber industry. The oil resistance of the vulcanizates was evaluated by changing their elastic strength after exposure to standard liquid SZHR-1 at a temperature of 125 °C, as well as by changing the mass of the samples after exposure to a mixture of isooctane with toluene at room temperature. It was found that the introduction of technological additives in the rubber compound improves the distribution of carbon black P 514 and powdered ingredients (zinc monomethacrylate, maleide F, triallyl isocyanurate, acetanil H) in the caoutchouc matrix. Increased elastic strength indicators and their smallest changes after exposure to aggressive hydrocarbon media is characterized a rubber containing technological additive MA-L22. A comparison of technological, elastic-strength properties and resistance to aggressive media for rubbers containing butadiene-nitrile caoutchoucs BNKS-18AMN, BNKS-28AMN and BNKS-40AMN with optimal technological additives for them was done. It has been established that rubber containing BNKS-40AMN and technological additive MA-L22 is characterized by improved vulcanization properties, increased elastic strength indicators and their smallest changes after exposure to aggressive hydrocarbon media.

Key words: technological additives, nitrile butadiene caoutchoucs, oil and petrol resistant rubbers, technological properties, elastic-strength and operational properties

ВВЕДЕНИЕ

К резино-техническим изделиям (РТИ) предъявляются повышенные требования по физико-механическим и эксплуатационным свойствам.

Для улучшения свойств РТИ на основе существующих резин в них на стадии изготовления вводят технологические добавки (ТД) [1, 2]. Известно [3], эффективность ТД определяется их способностью

в процессе изготовления резиновой смеси понижать поверхностное натяжение, концентрируясь на границах каучука с наполнителями и порошкообразными ингредиентами. Это позволяет улучшить степень диспергирования порошкообразных ингредиентов резиновой смеси в матрице каучука, технологические свойства резиновых смесей и, как следствие, повысить физико-механические показатели вулканизатов [3-7]. ТД позволяют направленно регулировать свойства резин и повысить срок службы РТИ на их основе [8-10]. В качестве ТД применяются самые разнообразные продукты природного и синтетического происхождения [11]. В производстве РТИ большая доля выпускаемой продукции приходится на маслостойкие изделия, которые используются в автомобильной, нефтегазодобывающей промышленности, и требования к эксплуатационным свойствам которых постоянно возрастают. Известно, что в большинстве случаев основой таких резин являются бутадиен-нитрильные каучуки [15, 16]. В работах [16-18] исследовалась возможность повышения эксплуатационных свойств резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН путем введения в их состав различных технологических добавок (РС-1, эластид, оксанол ЦС-100, КД-6, лубстаб-01). Показано, что оксанол ЦС-100 является лучшей технологической добавкой для этих резин. В [19, 20] исследовалось влияние ТД цинколета ВВ 222, лубстаб-01, диспергатора Fl plus и оксанола ЦС-100 на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН. Из перечисленных ТД для этих резин наиболее эффективной ТД оказался цинколет ВВ 222. Каучуки БНКС-18АМН и БНКС-28АМН характеризуются содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) соответственно 17-20 и 27-30%. Наряду с этими каучуками в составе маслостойких резин также используется каучук БНКС-40АМН с содержанием НАК 36-40%. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние различных ТД на свойства резины на основе каучука БНКС-40АМН с установлением оптимального варианта ТД и сопоставить свойства резиновых смесей и резин, содержащих разные бутадиен-нитрильные каучуки и ТД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резиновая смесь включала: каучук БНКС-40АМН; вулканизирующий агент – перкадокс ВС-FF; соагенты вулканизации – триаллилоцианурат, малеид Ф, монометакрилат цинка; противостари-

тель – ацетонанил Н (полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин – продукт конденсации ацетона с анилином); олигоэфиракрилаты МГФ-9 (α,ω -диметакрилатбистриэтиленгликольфталат) и ТГМ-3 (три(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат); наполнитель – технический углерод П 514 и другие ингредиенты. Первый (базовый) вариант резиновой смеси готовился без ТД. Второй – четвертый ее варианты дополнительно содержали по 2,0 мас.ч. ТД: цинколет ВВ 222 (сложный эфир насыщенных жирных кислот (фирма «DBH Osthändelsgesellschaft mbH», Германия)), лубстаб-01 (смесь сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот и оксидов кальция, магния, цинка (ТУ 24.92-001-37450212-2014)) и МА-L22 (сложный эфир насыщенных жирных кислот (фирма «Master Additives Sdn Bhd», Малайзия)). Резиновую смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в две стадии. На первой стадии смешивали каучук БНКС-40АМН с ингредиентами и ТД. Перкадокс ВС-FF и соагенты вулканизации вводили на второй стадии смешения. Время изготовления резиновой смеси базового варианта составило 17 мин, а с ТД – 14 мин. Затем определялись вулканизационные характеристики резиновой смеси на реометре MDR 3000 Basic при 170 °С в течение 25 мин. Вулканизацию стандартных образцов всех вариантов резиновой смеси проводили в вулканизационном прессе типа P-V-100-3RT-2-PCD при 150 °С в течение 40 мин. Исследования свойств резины осуществлялись согласно существующим для резиновой промышленности стандартам: упруго-прочностные свойства определяли по ГОСТ 270-75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263-75; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262-79; относительную остаточную деформацию сжатия – по ГОСТ 9.029-74; стойкость к действию агрессивных углеводородных сред – по ГОСТ 9.030-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены исследованные варианты резиновой смеси, их вулканизационные характеристики, упруго-прочностные и эксплуатационные свойства вулканизатов.

Эффективность использования ТД оценивали по вулканизационным характеристикам различных вариантов резиновой смеси при 170 °С, которые приведены в табл. 1. Как видно, для вариантов резиновой смеси, содержащих ТД, по сравнению с базовым вариантом наблюдается увеличение времен начала, оптимума вулканизации и уменьшение максимального и минимального крутящих моментов. Это указывает на возмож-

ность сокращения длительности процесса смешения (или процесса изготовления резиновых смесей) за счет хорошей гомогенизации наполнителя и других порошкообразных ингредиентов в каучуковой матрице. Последнее было учтено при изготовлении резиновой смеси на лабораторных вальцах: длительность смешения резиновой смеси с ТД была меньше длительности смешения базового варианта резиновой смеси на 3 мин. Четвертый вариант резиновой смеси характеризуется наименьшими значениями максимального и минимального крутящих моментов и соответственно лучшим распределением технического углерода П 514, соагентов вулканизации и противостарителя в матрице каучука БНКС-40АМН.

Как видно из табл. 1, для содержащих ТД вулканизатов наблюдается улучшение упругопрочностных показателей: условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве по сравнению с вулканизатом базового варианта резиновой смеси. Причем наибольшими их значениями обладает вулканизат четвертого варианта резиновой смеси, содержащий МА-L22. Введение ТД в резиновую смесь практически не влияет на твердость, сопротивление раздиру вулканизатов и незначительно повышает в допустимых пределах их относительную остаточную деформацию сжатия по сравнению с вулканизатом базового варианта резиновой смеси.

Исследование маслостойких свойств резин основывается на изучении их стойкости к воздействию агрессивных углеводородных сред в условиях, приближенных к эксплуатационным. В качестве таких сред использовались стандартная жидкость СЖР-1 и смесь изооктан + толуол. Поэтому в дальнейшем проводились исследования изменения свойств вулканизатов вариантов резиновой смеси после их выдержки в СЖР-1 при температуре 125 °С в течение 24 ч, а также в смеси изооктан+толуол (70:30) при 23 °С в течение 24 ч. Результаты исследований приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что введение ТД в резиновую смесь приводит к уменьшению изменений упругопрочностных свойств вулканизатов после суточной экспозиции в СЖР-1. Причем, наименьшими изменениями этих свойств, а также массы в среде изооктан+толуол обладает вулканизат четвертого варианта резиновой смеси, содержащий МА-L22.

Сопоставим технологические, упругопрочностные свойства и их изменения под действием агрессивных углеводородных сред для резин, содержащих различные бутадиен-нитрильные каучуки с оптимальными для них ТД. В табл. 2

приведены вулканизационные характеристики резиновых смесей и свойства вулканизатов, содержащих каучук БНКС-18АМН и оксанол ЦС-100, а также каучук БНКС-28АМН и цинколет ВВ 222.

Таблица 1
Варианты и свойства резиновой смеси и вулканизатов
Table 1. Variants and properties of rubber mixture and vulcanizates

Технологические добавки, показатели	Варианты резиновой смеси			
	1	2	3	4
Цинколет ВВ 222, мас. ч.	-	2,0	-	-
Лубстаб-01, мас. ч.	-	-	2,0	-
МА-L22, мас. ч.	-	-	-	2,0
Вулканизационные характеристики резиновой смеси при 170 °С				
S_{max} , дН·м	47,37	45,41	45,28	44,84
S_{min} , дН·м	3,61	3,58	3,54	3,48
t_s , мин	0,51	0,56	0,59	0,55
t_{90} , мин	5,82	6,14	6,19	5,98
Свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С, 40 мин)				
f_p , МПа	21,7	21,9	22,7	23,1
ϵ_p , %	100	110	120	140
H, ед. Шор А	85	88	86	88
B, кН/м	58	61	57	62
ОДС при 30% сжатии (125 °С·24 ч), %	9,3	10,0	10,2	9,7
Изменение свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1, 125 °С·24 ч				
Δf_p , %	-10,8	-8,8	-9,7	-7,4
$\Delta \epsilon_p$, %	-14,3	-11,0	-12,1	-9,8
ΔH , ед. Шор А	+5	+3	+4	+2
Изменение массы вулканизатов после выдержки в смеси изооктан+толуол (70:30), 23 °С·24 ч				
Δm , %	+10,8	+9,0	+9,3	+8,5

Примечание: S_{max} – максимальный крутящий момент; S_{min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; ОДС – относительная остаточная деформация при сжатии; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm – относительное изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – разность твердостей резины после и до выдержки в агрессивной среде

Note: S_{max} - maximum torque; S_{min} - minimum torque; t_s is the start time of vulcanization; t_s is the optimal vulcanization time; f_p - conditional tensile strength; ϵ_p - relative elongation at break; H - hardness; B - tear resistance; ODS - relative residual deformation during compression; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm - relative change in conventional tensile strength, elongation at break and weight; ΔH - the difference in rubber hardness after and before exposure in an aggressive environment

Сравнение вулканизационных свойств резиновых смесей показывает, что резиновая смесь на основе БНКС-40АМН характеризуется боль-

шими величинами максимального, минимального крутящих моментов и меньшими значениями времен начала и оптимума вулканизации по сравнению с резиновыми смесями, содержащими БНКС-18АМН и БНКС-28АМН. Это связано с большей вязкостью и жесткостью БНКС-40АМН по сравнению с БНКС-18АМН и БНКС-28АМН [21]. Вулканизат на основе каучука БНКС-40АМН и ТД МА-L22 имеет более высокие значения условной прочности при растяжении, твердости, сопротивления раздиру и меньшее значение (в пределах нормы) относительного удлинения при разрыве. Вулканизат на основе каучука БНКС-40АМН и ТД МА-L22 обладает меньшими изменениями упруго-прочностных свойств после выдержки в СЖР-1 и изменением массы после выдержки в смеси изооктан+толуол. Меньшие изменения свойств и массы вулканизата на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН в углеводородных средах связано с большим содержанием полярных групп НАК в этом каучуке, а также с использованной ТД МА-L22, повышающей технологические и упруго-прочностные свойства исследованной резины.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние ТД структола WB 222, лубстаба-01 и МА-L22 на технологические свойства резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН, а также упруго-прочностные и эксплуатационные характеристики вулканизатов. Показано, что для данной резиновой смеси оптимальной является ТД МА-L22. Введение МА-L22 в резиновую смесь приводит к улучшению ее перерабатываемости, повышению упруго-прочностных свойств резины и незначительному уменьшению этих свойств после воздействия агрессивных углеводородных сред. Для резин на основе каучуков БНКС-18АМН, БНКС-28АМН и БНКС-40АМН эффек-

тивными ТД являются оксанол ЦС-100, цинколет ВВ 222 и МА-L22. Резина, содержащая БНКС-40АМН и МА-L22, характеризуется повышенными технологическими, упруго-прочностными показателями и высокой стойкостью к действию углеводородных сред, что позволяет рекомендовать ее для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами и термоагрессивостойких пакерующих элементов для нефтегазодобывающей промышленности.

Таблица 2

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучуков БНКС-18АМН и БНКС-28АМН
Table 2. Properties of rubber mixtures and vulcanizates based on caoutchoucs BNKS-18AMN and BNKS-28AMN

Показатели	Каучуки	
	БНКС-18АМН [16-18]	БНКС-28АМН [19, 20]
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 170 °С		
S_{max} , ДН·м		
S_{min} , ДН·м		
t_s , мин	1,16	0,86
t_{90} , мин	17,25	13,00
Свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С, 40 мин)		
f_p , МПа		
ϵ_p , %		
H, ед. Шор А	80	84
B, кН/м	26	53
Изменение свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1, 125 °С·24 ч		
Δf_p , %	-12,4	-10,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-13,0	-11,5
ΔH , ед. Шор А	+4	+3
Изменение массы вулканизатов после выдержки в смеси изооктан+толуол (70:30), 23 °С·24 ч		
Δm , %		

ЛИТЕРАТУРА

1. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технологии. Долгопродный: Изд. дом Интеллект. 2011. 768 с.
2. Технология резины: Рецептуростроения и испытания. Под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
3. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч. 1. Казань: КГТУ. 2010. 506 с.
4. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р., Коровина Ю.В. Оценка пластифицирующего действия диспергаторов резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Каучук и резина*. 2016. № 2. С. 42-45.
5. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. М.: Химия. 1983. 128 с.
6. Рахматуллина А.П., Заварихина Л.А., Мохнаткина О.Г., Михайлова И.Л., Богданова С.А., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Влияние композиций высших жирных кислот на межфазные характеристики и физико-механические свойства резин. *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 680-684. DOI: 10.1023/A:1025720127574.

REFERENCES

1. Mark J., Erman B., Eyrich F. Caoutchouc and rubber. Science and Technology. Dolgoprudny: Izd. Dom Intellect. 2011. 768 p. (in Russian).
2. Rubber technology: Compounding and testing for performance. Ed. by J.S. Dick. SPb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2010. 620 p. (in Russian).
3. Grishin B.S. Rubber industry materials (information-analytical database). Pt. 1. Kazan: KGTU. 2010. 506 p. (in Russian).
4. Dolinskaya R.M., Prokopchuk N.R., Korovina Yu.V. Assessment of the plasticizing effect of dispersants of rubber compounds based on butadiene-nitrile caoutchoucs. *Kauchuk Rezina*. 2016. N 2. P. 42-45 (in Russian).
5. Uralsky M.L., Gorelik R.A., Bukanov A.M. Control and regulation of technological properties of rubber mixtures. M.: Khimiya. 1983. 128 p. (in Russian).
6. Rakhmatullina A.P., Zavarikhina L.A., Mokhnatkina O.G., Mikhailova I.L., Bogdanova S.A., Akhmedyanova R.A., Liakumovich A.G. The effect of higher fatty acid compositions on interfacial characteristics and physico-mechanical properties of rubbers. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2003. V. 76. N 4. P. 680-684 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1025720127574.

7. Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Портной Ц.Б., Ликумович А.Г., Мохнаткина Е.Г., Ильясов Р.И. Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой и олеиновой кислот и их смесей. *Каучук и резина*. 2004. № 3. С. 31-35. DOI: 10.1177/0307174X0403101209.
8. Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И., Гришин В.С., Сахновский Н.Л., Власов Г.Я., Пичугин А.М. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия. *Каучук и резина*. 1993. № 5. С. 48-51.
9. Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Новые технологические добавки для резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Каучук и резина*. 2009. № 3. С. 26-29. DOI: 10.1177/0307174X1003700307.
10. Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Мохнаткина Е.Г. Композиции на основе стеаратов и олеатов – технологические добавки для резиновых смесей. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. № 10. С. 676-679.
11. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла. *Каучук и резина*. 2009. № 5. С. 18-21.
12. Юровский В.С. Пути повышения качества РТИ для автомобилей. *Каучук и резина*. 2007. № 6. С. 13-19.
13. Спиридонов И.С., Илларионова М.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние сополимеров этилена с винилацетатом на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 59-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5759.
14. Ушмарин Н.Ф., Ефимовский Е.Г., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние порошковых шунгитов на свойства маслобензостойких резин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 54-60. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5760.
15. Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб.: Профперсия. 2013. 263 с.
16. Васильева Ю.В., Ушмарин Н.Ф., Хасанов А.И., Кольцов Н.И. Влияние технологической добавки РС-1 на упруго-прочностные свойства резин на основе БНК. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 18. С. 154-157.
17. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Рогожина Л.Г., Иссакова С.А., Яруткина А.В., Плеханова А.Ю., Кузьмин М.В. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 2. Эластид, оксаноли и факгис. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 19. № 3. С. 75-82.
18. Суркова В.А., Петрова Н.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Модифицирующее влияние технологической добавки «Лубстаб-01» на свойства формовой резины. Тез. докл. Всерос. молодеж. конф. «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 24-27 мая 2015 г.). Уфа. 2015. С. 297-299.
19. Портнова Е.М., Терентьева И.Е., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Исследование влияния технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. Тез. докл. 69-й всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием (Ярославль, 20 апреля 2016 г.). Ярославль.: Изд. дом ЯГТУ. 2016. С. 344-346.
20. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 53-57. DOI: 10.6060/tct.20176010.5486.
21. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ». 2012. 744 с.
7. Rakhmatullina A.P., Akhmedyanova R.A., Portnov Ts.B., Liakumovich A.G., Mokhnatkina E.G., Piyasov R.I. Technological active additives based on zinc and calcium salts of stearic and oleic acids and their mixtures. *Kauchuk Rezina*. 2004. N 3. P. 31-35 (in Russian). DOI: 10.1177/0307174X0403101209.
8. Elshevskaya E.A., Pisarenko T.I., Grishin B.C., Sakhnovsky H.L., Vlasov G.Ya., Pichugin A.M. Discontacts – new domestic technological additives of multifunctional action. *Kauchuk Rezina*. 1993. N 5. P. 48-51 (in Russian).
9. Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. New technological additives for rubber mixtures based on butadiene-nitrile caoutchoucs. *Kauchuk Rezina*. 2009. N 3. P. 26-29 (in Russian). DOI: 10.1177/0307174X1003700307.
10. Rakhmatullina A.P., Liakumovich A.G., Akhmedyanova R.A., Mokhnatkina E.G. Compositions based on stearamates and oleates are technological additives for rubber mixtures. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2010. N 10. P. 676-679 (in Russian).
11. Karmanova O.V. Technological active additives based on related products for the production of vegetable oil. *Kauchuk Rezina*. 2009. N 5. P. 18-21 (in Russian).
12. Yurovsky V.S. Ways to improve the quality of rubber products for cars. *Kauchuk Rezina*. 2007. N 6. P. 13-19 (in Russian).
13. Spiridonov I.S., Illarionova M.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. The influence of ethylene copolymers with vinyl acetate on properties of rubber based of butadiene-nitrile caoutchouc. *ChemChemTech. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 59-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5759.
14. Ushmarin N.F., Efimovsky E.G., Petrova N.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. The effect of powder schungite on the properties of oil and petrol resistant rubbers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 1. P. 54-60 (in Russian). DOI 10.6060/ivkkt.20196201.5760.
15. Limper A. Production of rubber mixtures. SPb.: Professiya. 2013. 263 p. (in Russian).
16. Vasilieva Yu.V., Ushmarin N.F., Khasanov A.I., Kol'tsov N.I. The influence of the technological additive RS-1 on the elastic-strength properties of rubbers based on NBR. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2013. V. 16. N 18. P. 154-157 (in Russian).
17. Kol'tsov N.I., Ushmarin N.F., Rogozhina L.G., Issakova S.A., Yaruskina A.V., Plekhanova A.Yu., Kuzmin M.V. Investigation of the influence of technological additives on the properties of rubbers based on new generation NBR. Part 2. Elastide, oxanols and factis. *Butlerov. Soobshch.* 2010. V. 19. N 3. P. 75-82 (in Russian).
18. Surkova V.A., Petrova N.N., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. The modifying effect of the Lubstab-01 technological additive on the properties of molded rubber. Abstracts of the All-Russian Youth Conference. «Dostizheniya molodykh uchenykh: khimicheskiye nauki» (Ufa, May 24-27, 2015). Ufa: 2015. P. 297-299. (in Russian).
19. Portnova E.M., Terent'eva I.E., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Investigation of the influence of technological additives on the properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchouc. Abstracts of the 69th All-Russian Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and graduate students with international participation (Yaroslavl, April 20, 2016). Yaroslavl.: Izdat. dom YAGTU. P. 344-346. (in Russian).
20. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Effect of technological additives on the properties of rubber based on butadiene-nitrile rubber. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 10. P. 53-57 (in Russian). DOI: 10.6060/tct.20176010.5486.
21. Great reference of rubberman. Part 1. Caoutchoucs and ingredients. Ed. by S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. M.: OOO «Izd. tsentr «Tekhinform» MAI». 2012. 744 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 25.11.2020
Принята к опубликованию (Accepted) 25.03.2021