

ВЛИЯНИЕ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА АГРЕССИВОСТОЙКИХ РЕЗИН**Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов**

Николай Филиппович Ушмарин

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

E-mail: ushmarin@mail.ru

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*

*Целью работы является исследование влияния полых корундовых, стеклянных и гранатовых керамических микросфер на реометрические характеристики агрессивностойких резиновых смесей и физико-механические показатели их вулканизатов с конечной задачей определения содержания наполнителей этого типа, при котором обеспечивается улучшение приоритетных свойств изделий и, как следствие, повышение их долговечности. Объектами исследования явились две базовые резиновые смеси, предназначенные для компрессионного формования и литья под давлением. Смесь для компрессионного формования базируется на комбинации бутадиен-нитрильных, изопренового и бутадиен-*а*-метилстирольного каучуков с коллоидными кремнекислотами в качестве основных наполнителей, а смесь для литья под давлением – на комбинации синтетического изопренового и бутадиенового каучуков, наполненных мелом, техническим углеродом П 234 и карбоном 100. В работе использовали полые корундовые (НМС-Л), стеклянные (МС-В) и гранатовые керамические (МВМД-170) микросферы. Оценку реометрических свойств резиновых смесей проводили по величинам минимального и максимального крутящих моментов, продолжительности индукционного периода, времени достижения технологического оптимума и максимальной скорости вулканизации. При испытании вулканизатов определяли условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру, твердость, истираемость и эластичность по отскоку, а также приоритетные показатели, в наибольшей мере коррелирующие с долговечностью изделий в процессе эксплуатации – относительные изменения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, твердости после теплового старения в воздушной среде и стандартной жидкости СЖР-1, изменение массы образцов после набухания в индустриальном масле И-20А и нефрасе С-80/120. Для смеси для компрессионного формования исследовано влияние типа микросфер, вводимых в дозировке 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков, на свойства невулканизованных композиций и вулканизатов. Установлено, что резиновая смесь со стеклянными микросферами несколько ниже по вулканизационной активности, а ее вулканизат по стойкости к истиранию, тепловому старению, особенно в воздушной среде, уступает двум смесям и резинам с корундовыми и гранатовыми микросферами. Во второй смеси опробовано применение корундовых микросфер с дозировкой от 3,0 до 7,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков при одновременном уменьшении на соответствующее количество техуглерода. Установлено, что с увеличением дозировки микросфер наблюдается снижение вулканизационной активности смеси, минимального и максимального крутящих моментов, а также их разности, что указывает на некоторое уменьшение степени*

сшивания резин. Следствием является увеличение относительного удлинения при разрыве вулканизатов. В наименьшей мере этот эффект проявляется при введении корундовых микросфер в дозировке 3 мас. ч. Таким образом, преимуществом резин с микросферами является пониженная истираемость, более высокое сопротивление раздиру при сохранении стойкости к действию физически и химически агрессивных сред на уровне резин, не содержащих микросферы.

Ключевые слова: полые корундовые, стеклянные и гранатовые керамические микросферы, резиновые смеси, реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства

INFLUENCE OF MICROSPHERES ON PROPERTIES OF AGGRESSIVE RESISTANT RUBBERS

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

Nikolay F. Ushmarin

The Joint Stock Company "Cheboksary Production Association named after V.I. Chapaev", Sotsialisticheskaya st., 1, Cheboksary, 428006, Russia

E-mail: ushmarin@mail.ru

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*

The aim of the work is to study the effect of hollow corundum, glass and pomegranate ceramic microspheres on the rheometric characteristics of aggressive resistant rubber mixtures and the physicomechanical parameters of their vulcanizates to determine of the content of fillers of this type, which provides an improvement in the priority properties of products and, as a result, an increase in their durability. The objects of research were two rubber mixtures intended for compression molding and injection molding. The compression molding mixture is based on a combination of nitrile butadiene, isoprene and butadiene- α -methyl styrene caoutchoucs with colloidal silicic acids as the main fillers. And the injection molding mixture is based on a combination of synthetic isoprene and butadiene rubbers filled with chalk, P234 carbon black and carbon 100. We used hollow corundum (HMC-L), glass (MS-V), and pomegranate ceramic (MVMD-170) microspheres. The rheometric properties of the rubber compounds were evaluated by the values of the minimum and maximum torques, the duration of the induction period, the time to reach the technological optimum, and the maximum vulcanization rate. When testing vulcanizates, conditional tensile strength, elongation at break, tear resistance, hardness, abrasion and rebound elasticity were determined. Priority indicators were also determined that correlated to the greatest extent with the durability of the products during operation - relative changes in conditional tensile strength and elongation at break, hardness after heat aging in air and standard liquid SZhR-1, change in mass of samples after swelling in industrial oil I-20A and Nefras S-80/120. For a mixture for compression molding, the effect of the type of microspheres introduced at a dosage of 5 parts by mass per 100 parts by mass caoutchoucs, on the properties of unvulcanized mixtures and vulcanizates was studied. It was found that the rubber mixture with glass microspheres is somewhat below in vulcanization activity, and its vulcanizate in terms of abrasion resistance, heat aging, especially in air, is inferior to two mixtures and rubbers with corundum and pomegranate microspheres. In the second mixture, we tested corundum microspheres with a dosage of 3.0 to 7.0 parts by mass per 100 parts by mass of caoutchoucs while reducing by the appropriate amount of carbon black. It was found that with an increase in the dosage of microspheres, a decrease in the vulcanization activity of the mixture, minimum and maximum torques, and also their difference is observed, which indicates a slight decrease in the degree of crosslinking of rubbers. The consequence is an increase in relative lengthening of the vulcanizates. To the least extent, this effect manifests itself with the in-

roduction of corundum microspheres in a dosage of 3 parts by mass. Thus, the advantage of rubbers with microspheres is reduced abrasion, higher tear resistance while maintaining resistance to the action of physically and chemically aggressive environments at the level of rubbers that do not contain microspheres.

Key words: hollow corundum, glass and pomegranate ceramic microspheres, rubber mixtures, rheometric, physical, mechanical and operational properties

Для цитирования:

Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Влияние микросфер на свойства агрессивостойких резин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 49–55

For citation:

Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Influence of microspheres on properties of aggressive resistant rubbers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 49–55

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкое распространение в резинотехнической промышленности получили наполнители различной природы, использующиеся в дополнение или взамен технического углерода [1-9], что позволяет решить ряд актуальных задач в области рецептуростроения резиновых смесей. Среди таких наполнителей следует выделить полые микросферы [10]. Микросферы применяются для увеличения объема и снижения веса полимерных материалов. За счет правильной сферической формы они мало повышают вязкость по сравнению с другими дисперсными наполнителями, а за счет пустотности повышают теплоизоляционные свойства [12-15]. Сферическая форма, контролируемые размеры и низкая плотность делают их часто незаменимыми компонентами резиновых смесей, позволяющими повысить стойкость резин к истиранию и сопротивление раздиру [16-20]. В зависимости от материала, из которого они получены, микросферы придают полимерам те или иные специальные свойства. Чаще всего применяют стеклянные микросферы (стеклосферы), получаемые из натриево-боросиликатного стекла, например, в полиэфирных стеклопластиках (с целью снижения их плотности и повышения прочности, жесткости и ударной прочности), которые, в свою очередь, используются для изготовления крыш передвижных домов, корпусов лодок и снегоходов. С использованием стеклосфер в комбинации с древесиной получают искусственный мрамор, известно их применение в производстве термопластичных клеев и герметиков низкой плотности. Находят применение алюмосиликатные микросферы, являющиеся компонентами зольных отходов тепловых электростанций [11], углеродные микросферы, а также микросферы из оксидов циркония, диоксида кремния, перлита, керамики, фенолформальдегидной и эпоксидной смол, полисти-

рола и сополимеров стирола, акрилатов, полидиметилсилоксана и других полимерных материалов. Корундовые микросферы являются наполнителями теплоизоляционных покрытий и красок, а также резин и пластиков, для которых повышают износостойчивость. Использование их в автомобильных шинах позволяет повысить коэффициент сцепления протектора шин с дорожным покрытием [21]. Гранатовые керамические микросферы применяют в качестве теплоизоляционных материалов, наполнителей композиционных материалов и специальных видов цемента. Целью настоящей работы явилось изучение влияния полых корундовых, стеклянных и гранатовых керамических микросфер на реометрические свойства агрессивостойких резиновых смесей, физико-механические и эксплуатационные свойства их вулканизатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились с агрессивостойкими резиновыми смесями для компрессионного формования и литья под давлением. Основной резиновой смеси для компрессионного формования служили бутадиен-нитрильные (СКН-4055, БНКС-40АН), изопреновый (СКИ-3) и бутадиен- α -метилстирольный (СКМС-30АРК) каучуки, вулканизирующим агентом являлась сера, активаторами и ускорителями вулканизации – цинковые и титановые белила, тиазол 2-МБС, 2-меркаптобензтиазол и тиурам Д, наполнителями – росил 175, белая сажа БС-100, силика 165 МР (зеосил 1165 МР), технологическими добавками – структол WB222, гепсол-ХКП, антикорчингом – сантогард РVI, ускорителем пластикации бутадиен-нитрильных каучуков – вухтазин РВ/Г-М, антиоксидантом – агидол-1. В состав резиновой смеси для литья под давлением входили изопреновый (СКИ-3) и бутадиеновый (СКД) каучуки, вулканизирующим агентом являлась сера, активаторами и ускорителями вулканизации

– цинковые белила, стеариновая кислота и сульфенамид Ц, наполнителями – мел, технический углерод марки П 324 и карбон 100, антиоксидантами – комбинация диафена ФП с ацетонанилом Н и воском 3В-П. В работе использовались полые корундовые (НСМ-Л), стеклянные (МС-В) и гранатовые керамические (МВМД-170) микросферы. Корундовые микросферы представляют собой смесь альфа- и тета-оксида алюминия, имеют размер сферических частиц от 70 до 180 мкм, насыпную плотность 1,6-2,0 г/см³. Стеклянные микросферы (МС-В) представляют собой легкосыпучий порошок из натриево-боросиликатного стекла, состоящий из полых частиц сферической формы размером от 20 до 160 мкм, насыпной плотности 0,23-0,27 г/см³. Гранатовые керамические микросферы МВМД-170 – легкий сыпучий порошок, получаемый при высокотемпературном факельном обжиге глинистых отложений осадочных пород, состоящий из полых частиц сферической формы размером 30-500 мкм, насыпной плотности 1,8-2,1 г/см³. Резиновые смеси готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 15 мин. Полученные резиновые смеси выдерживались при комнатной температуре на металлическом столе не менее 24 ч, после чего определялись их вулканизационные свойства на реометре MDR 3000. Затем резиновые смеси вулканизовали на сдвоенном вакуумном вулканизационном прессе компрессионного типа модели Р-В-100-ляли физико-механические показатели по существующим в резинотехнической промышленности ГОСТ. Истираемость и сопротивление раздиру вулканизатов исследовали по ГОСТ 426-77 и ГОСТ 262-93. По изменению физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в воздушном термостате при температуре 70 °С в течение 6 сут и в СЖР-1 при температуре 100 °С в течение 24 ч судили об их стойкости к тепловому старению соответственно в воздушной и в жидкой средах. Маслостойкость оценивали по изменению массы вулканизатов в масле индустриальном И-20А и нефрасе С-80/120 при температуре 25 °С в течение 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние микросфер на свойства первой резины для компрессионного формования. В качестве микросфер использовались гранатовые (МВМД-170), стеклянные (МС-В) и корундовые (НСМ-Л) микросферы, которые вводили в резиновые смеси в дозировке 5,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков.

Таблица 1

Варианты и свойства первой резиновой смеси
Table 1. Variants and properties of first rubber mixture

Микросферы, показатели	Варианты		
	1	2	3
Корундовые НСМ-Л, мас. ч.	5,0	-	-
Стеклянные МС-В, мас. ч.	-	5,0	-
Гранатовые МВМД-170, мас. ч.	-	-	5,0
Реометрические свойства резиновой смеси (170 °С×10 мин)			
τ , дН*м	28,78	23,64	30,77
τ_{in} , дН*м	4,61	4,52	4,61
t_s , мин	0,90	0,93	0,95
t_{90} , мин	3,22	3,44	3,40
t_{max} , мин	1,26	1,29	1,26
v_{max} , дН*м/мин	21,36	18,52	23,16
Физико-механические свойства резины (170 °С×10 мин)			
f_p , МПа	15,5	12,6	12,5
ϵ_p , %	410	420	430
Н, ед. Шор А	64	65	62
R, кН/м	37	35	31
S, м ³ /ГДж	11,9	15,2	14,0
E, %	14	13	14
Изменение физико-механических свойств вулканизатов после старения на воздухе (70 °С×6 сут)			
Δf_p , %	+5,2	+7,0	+4,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-15,3	-18,1	-15,0
ΔN , ед. Шор А	1	2	1
Изменение физико-механических свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (100 °С×24 ч)			
Δf_p , %	-17,0	-20,1	-14,0
$\Delta \epsilon_p$, %	-15,3	-19,7	-13,4
ΔN , ед. Шор А	-2	-2	-2
Изменение массы вулканизатов в агрессивных средах (25 °С×24 ч)			
Δm (масло индустриальное И-20А), %	1,1	1,2	1,3
Δm (нефрас С-80/120), %	5,7	6,5	6,7

Примечание: S_{max} – максимальный крутящий момент; S_{min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; t_{max} – время достижения максимальной скорости вулканизации; v_{max} – максимальная скорость вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; Н – твердость; R – сопротивление раздиру; S – истираемость; E – эластичность по отскоку; Δf_p , $\Delta \epsilon$ и Δm – относительное изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы образцов; ΔN – изменение твердости

Note: S_{max} - maximum torque; S_{min} - minimum torque; t_s is the start time of vulcanization; t_{90} is the optimal vulcanization time; t_{max} is the time to reach the maximum vulcanization rate; v_{max} is the maximum rate of vulcanization; f_p - conditional tensile strength; ϵ_p - elongation at break; N - hardness; R - tear resistance; S - abrasion; E - rebound elasticity; Δf_p , $\Delta \epsilon$ and Δm - the relative change in the conventional tensile strength, relative elongation at break and the mass of the samples; ΔN - change in hardness

Для вариантов резиновой смеси снимались реометрические кривые, см. рис. 1.

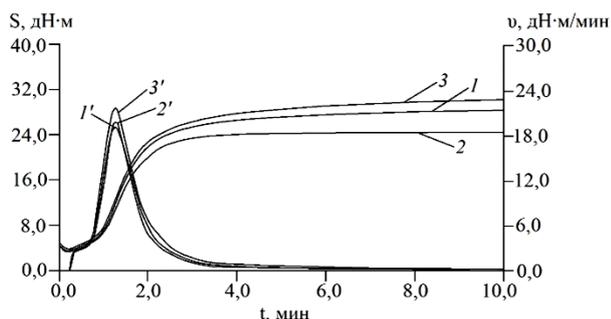


Рис. 1. Зависимости крутящего момента (1-3) и скорости вулканизации (1'-3') резиновой смеси от времени (номера кривых соответствуют номерам вариантов первой резиновой смеси)

Fig. 1. Dependencies of torque (1-3) and vulcanization rate (1'-3') of rubber mixture on time (curve numbers correspond to numbers variants of first rubber mixture)

В табл. 1 приведены реометрические свойства, следующие из рис. 1. Согласно полученным данным, для всех вариантов резиновой смеси продолжительность индукционного периода, время достижения оптимума и максимальной скорости вулканизации, а также значения минимального крутящего момента близки друг к другу. Наибольшие значения максимального крутящего момента и максимума скорости вулканизации характерны для 3 варианта резиновой смеси.

В табл. 1 представлены также физико-механические свойства исследуемых резин. Следует отметить, что по уровню показателей вулканизаты всех трех вариантов смесей соответствуют требованиям, предъявляемым к резине, не содержащей микроффер: $f_p \geq 12$ МПа, $\epsilon_p \geq 400\%$, $H = 60-70$ ед. Шор А. При этом вулканизат 1 варианта резиновой смеси обладает наиболее высокой условной прочностью при растяжении и наименьшей истираемостью. Природа микроффер практически не влияет на твердость и эластичность по отскоку вулканизатов.

Эксплуатационные свойства резин определяются их стойкостью к действию агрессивных сред. Из табл. 1 следует, что для вулканизата 2 варианта резиновой смеси наблюдается наибольшее изменение физико-механических свойств после старения на воздухе и в СЖР-1, тогда как для вулканизатов 1 и 3 вариантов резиновой смеси это изменение заметно меньше. В наименьшей степени после суточной экспозиции в индустриальном масле И-20А и нефрасе С-80/120 изменяется масса образцов вулканизата 1 варианта резиновой смеси, содержащей корундовые микрофферы, что указывает на его более высокую маслостойкость.

Таким образом, вулканизат резиновой смеси на основе комбинации бутадиен-нитрильных, изопренового и бутадиен-метилстирольного каучуков, содержащей корундовые микрофферы НСМ-Л, характеризуется высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Влияние корундовых микроффер на свойства второй резины для литья под давлением. В качестве полых микроффер использовались корундовые микрофферы НСМ-Л. Для изучения влияния корундовых микроффер на свойства резины в базовый вариант резиновой смеси (вариант 1 без микроффер) добавляли от 3,0 до 7,0 мас. ч. микроффер на 100 мас. ч. каучуков путем частичной замены наполнителя – технического углерода марки П 324. В табл. 2 приведены варианты резиновой смеси.

Таблица 2

Варианты и свойства второй резиновой смеси
Table 2. Variants and properties of second rubber mixture

Наполнители, показатели	Варианты			
	1	2	3	4
Технический углерод марки П 324, мас. ч.	50,0	47,0	45,0	43,0
Корундовые микрофферы НСМ-Л, мас. ч.	-	3,0	5,0	7,0
Реометрические свойства резиновой смеси (150 °С×30 мин.)				
S , дН*м	20,55	19,34	19,11	18,57
v_{in} , дН*м	2,67	2,50	2,25	2,21
t_s , мин	9,11	9,92	10,07	10,29
t_{90} , мин	18,51	18,70	19,12	19,51
t_{max} , мин	10,81	11,24	12,04	10,95
v_{max} , дН*м/мин	4,11	4,05	3,91	2,87
Физико-механические свойства резины (143 °С×20 мин)				
f_p , МПа	18,1	18,2	18,3	18,4
ϵ_p , %	420	500	510	520
H , ед. Шор А	66	64	62	62
R , кН/м	73	88	84	81
S , м ³ /ГДж	13,2	6,1	8,1	10,7
Изменение физико-механических свойств вулканизатов после старения на воздухе (100 °С×24 ч)				
Δf_p , %	-9,3	-10,2	-10,3	-12,1
$\Delta \epsilon_p$, %	-16,7	-14,0	-15,2	-16,0
ΔH , ед. Шор А	1,0	0	0	2,0
Изменение массы вулканизатов после выдержки в индустриальном масле И-20А (23 °С×6 сут)				
Δm , %	11,0	10,0	11,5	12,8

Для каждого варианта резиновой смеси снимались реометрические кривые на реометре MDR 3000 при 150 °С в течение 30 мин. На рис. 2 приведены полученные реометрические кривые.

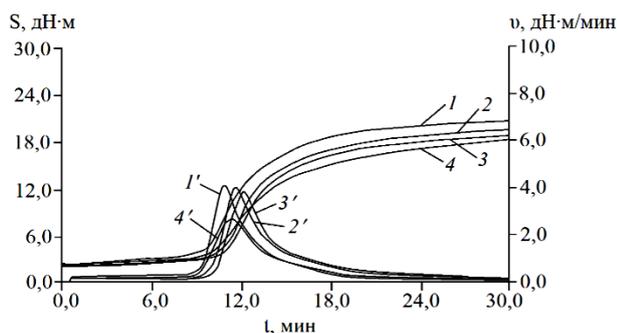


Рис. 2. Зависимости крутящего момента (1-4) и скорости вулканизации (1'-4') резиновой смеси от времени (номера кривых соответствуют номерам вариантов второй резиновой смеси)
Fig. 2. Dependencies of torque (1-4) and vulcanization rate (1'-4') of rubber mixture on time (curve numbers correspond to numbers variants of second rubber mixture)

В табл. 2 представлены реометрические свойства резиновой смеси, следующие из рис. 2. Из приведенных данных следует, что по сравнению с базовым вариантом в вариантах 2-4 резиновой смеси с повышением содержания микросфер уменьшаются максимальный и минимальный крутящие моменты. При этом увеличиваются время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации. Вариант 4, содержащий 7,0 мас. ч. микросфер, обладает наименьшими величинами максимального и минимального крутящих моментов. Увеличение содержания микросфер приводит к незначительному возрастанию времени достижения максимальной скорости вулканизации и уменьшению максимальной скорости вулканизации резиновой смеси.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства вулканизатов различных вариантов резиновой смеси. Из приведенных данных следует,

что с увеличением содержания микросфер с 3,0 до 7,0 мас. ч. наблюдается повышение относительного удлинения при разрыве, а условная прочность при растяжении и сопротивление раздиру практически не изменяются. Второй вариант резиновой смеси характеризуется минимальным значением истираемости (повышенной износостойкостью) с сохранением достаточно высокого уровня упругодеформационных свойств резины. Из выше сказанного следует, что оптимальным является вулканизат варианта 2 резиновой смеси, содержащий корундовые микросферы в количестве 3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков.

В дальнейшем исследовалось изменение свойств вулканизатов после их выдержки на воздухе при температуре 100 °С в течение 24 ч и в индустриальном масле И-20А при температуре 23 °С в течение 6 сут. Результаты исследований приведены в табл. 2. Из полученных данных следует, что большей стойкостью к тепловому воздействию воздуха обладает вулканизат 2 варианта резиновой смеси, содержащий 3,0 мас. ч. микросфер. После выдержки в индустриальном масле И-20А изменение массы вулканизатов всех вариантов резиновой смеси практически одинаково.

ВЫВОДЫ

Таким образом, вулканизаты резиновых смесей для компрессионного формования и литья под давлением, содержащих в установленных количествах корундовые микросферы НСМ-Л, характеризуются улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Данные резины могут быть рекомендованы для изготовления формовых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ. 2016. 420 с.
2. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Науч. основы и технол. 2010. 620 с. DOI: 10.3139/9783446439733.fm.
3. Дик Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 Практических рекомендаций для решения проблем. СПб.: ЦОП «Профессия». 2016. 352 с.
4. Большой справочник резинщика. Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. Т. 1. М.: ООО «Изд. центр «Техинформ МАИ». 2012. 744 с.
5. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Царева Л.Ю., Кириллова Т.А., Кольцов Н.И. Влияние высокоуглеродистого технического наполнителя на свойства подошвенной резины. *Бутлеров. сообщ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 74-78.
6. Спиридонов И.С., Суркова В.А., Курналева Т.А., Васильева А.С., Кольцов Н.И. Исследование порошковых наполнителей органоклина Cloesite 15A, микрокремнеземов МК-85 и МКУ-85 и их влияние на свойства резины на основе каучуков SKI-3 и СКД. *Бутлеров. сообщ.* 2016. Т. 45. № 1. С. 113-118.

REFERENCES

1. Grishin B.S. Theory and practice of reinforcing elastomers. Status and directions of development. Kazan: KNITU. 2016. 420 p. (in Russian).
2. Dick J.S. Rubber technology: formulation and testing. SPb.: Nauch. Osnovy i Tekhnol. 2010. 620 p. (in Russian). DOI: 10.3139/9783446439733.fm.
3. Dick J.S. How to improve rubber compounds. 1800 Practical Recommendations for Solving Problems. SPb.: "Profession". 2016. 352 p. (in Russian).
4. Great reference of rubberman. Ed. by S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. V. 1. M.: Publishing Center "Tekhinform MAI". 2012. 744 p. (in Russian).
5. Ushmarin N.F., Vasiliev A.N., Tsareva L.Yu., Kirillova T.A., Kol'tsov N.I. The effect of high-carbon technical filler on the properties of plantar rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2019. V. 57. N 2. P. 74-78 (in Russian).
6. Spiridonov I.S., Surkova V.A., Kurnaleva T.A., Vasilyeva A.S., Kol'tsov N.I. The study of powder fillers of organoclay Cloesite 15A, silica fume MK-85 and MKU-85 and their effect on the properties of rubber based on rubbers SKI-3 and SKD. *Butlerov. Soobsh.* 2016. V. 45. N 1. P. 113-118 (in Russian).

7. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Кольцов Н.И. Исследование влияния микрокремнезема MAO-99 на свойства резин. *Пром. произв. и использов. эластом.* 2019. № 1. С. 20-23.
8. Ушмарин Н.Ф., Ефимовский Е.Г., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние порошковых шунгитов на свойства маслбензостойких резин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 54-60. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5760.
9. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Царева Л.Ю., Кириллова Т.А., Кольцов Н.И. Влияние высокоуглеродистого технического наполнителя на свойства подошвенной резины. *Бутлеров. сообщ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 74-78.
10. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов. *Фундамент. исследов.* 2017. № 10-3. С. 459-465.
11. Изготовление микросферы на Беловской ГРЭС Территория нефтегаз. 2014. № 12. С. 115-117.
12. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Полые микросферы – эффективный наполнитель для высокопрочных легких бетонов. *Пром. и гражд. строит.* 2013. № 10. С. 80-83.
13. Чумадова Л.И., Скорилов М.Ю., Степанян Т.Г., Морозов М.В., Вестников Д.М. Теплотехнические характеристики жидкого керамического теплоизоляционного материала на основе алюмосиликатных и натриево-боросиликатных микросфер. *Соврем. науч. исслед. и иннов.* 2016. № 1. С. 129-140.
14. Салеева М.А., Кашина Е.М., Носкова Л.А. Полые корундовые микросферы в производстве резиновых смесей. Тез. докл. XXII Междунар. научно-практ. конф. "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии". Москва. 2017. С. 87-89.
15. Седых В.А., Карманова О.В., Королева Е.В. Модификация бутадиен-нитрильного каучука на стадии его выделения. *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инженер. технол.* 2018. Т. 80. № 3. С. 323-329. DOI: 10.20914/2310-1202-2018-3-323-329.
16. Королева Е.В., Седых В.А. Влияние поверхностной модификации микросфер на технические показатели вулканизатов. Матер. докл. 83-й научно-технич. конф. профпрепод. состава, научных сотр. и аспирантов с междунар. участ. "Технология органических веществ". Минск: БГТУ. 2019. С. 161-162.
17. Шадрин Н.В., Евсеева У.В. Исследование механических свойств и механизма разрушения бутадиен-нитрильной резины, наполненной полыми корундовыми микросферами. *Вопр. материаловед.* 2018. № 2. С. 135-147. DOI: 10.22349/1994-6716-2018-94-2-135-142.
18. Целых Е.П., Ходакова С.Я., Суриков В.И. Свойства резины, модифицированной полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. Матер. VI Регион. научно-практ. конф. с междунар. участ. "Актуальные проблемы современной науки". Омск. 2017. С. 59-63.
19. Целых Е.П., Ходакова С.Я., Малютин В.И., Третьякова Н.А. Свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. *Пром. произв. и использов. эластом.* 2017. № 1. С. 37-40.
20. Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Stroganov I.V., Khairullin R.Z., Kol'tsov N.I. The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. *Polymer Sci., Ser. D.* 2018. V. 11. N 3. P. 320-322. DOI: 10.1134/S1995421218030218.
21. Титова Т.А., Золкина А.Е., Пичугин А.М., Кудряш А.М. Исследование влияния полых корундовых микросфер на свойства протекторных резин грузовых шин. Тез. докл. XXI Междунар. научно-практ. конф. "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии". Москва. 2016. С. 84.
7. Ushmarin N.F., Vasiliev A.N., Kol'tsov N.I. Study of the influence of silica fume MAO-99 on the properties of rubbers. *Promysh. Proizvod. Ispol'zov. Elastom.* 2019. N 1. P. 20-23 (in Russian).
8. 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. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech].* 2019. V. 62. N 1. P. 54-60 (in Russian). DOI 10.6060/ivkkt.20196201.5760.
9. Ushmarin N.F., Vasiliev A.N., Tsareva L.Yu., Kirillova T.A., Kol'tsov N.I. The effect of high-carbon technical filler on the properties of plantar rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2019. V. 57. N 2. P. 74-78 (in Russian).
10. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fillers for the modification of modern polymer composite materials. *Fundament. Issledov.* 2017. N 10-3. P. 459-465 (in Russian).
11. The manufacture of microspheres at Belovskaya GRES. Territoriya neftegaz. 2014. N 12. P. 115-117 (in Russian).
12. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Hollow microspheres are an effective aggregate for high strength lightweight concrete. *Prom. Grazhdan. Stroit.* 2013. N 10. P. 80-83 (in Russian).
13. Chumadova L.I., Skorikov M.Yu., Stepanyan T.G., Morozov M.V., Vestnikov D.M. Thermotechnical characteristics of a liquid ceramic thermal insulation material based on aluminosilicate and sodium borosilicate microspheres. *Sovrem. Nauch. Issledov. Innov.* 2016. N 1. P. 129-140 (in Russian).
14. Salyaeva M.A., Kashina E.M., Noskova L.A. Hollow corundum microspheres in the manufacture of rubber mixtures. Abstracts of the XXII International scientific-practical conference "Rubber industry. Raw materials, materials, technologies". Moscow. 2017. P. 87-89 (in Russian).
15. Sedykh V.A., Karmanova O.V., Koroleva E.V. Modification of nitrile butadiene rubber at the stage of its isolation. *Vestn. Voronezh. Gos. Univ. Inzhen. Tekhnol.* 2018. V. 80. N 3. P. 323-329 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2018-3-323-329.
16. Koroleva E.V., Sedykh V.A. The effect of surface modification of microspheres on the technical characteristics of vulcanizates. Materials of reports of the 83rd scientific and technical conference of the faculty, researchers and graduate students with international participation "Organic substances technology". Minsk. 2019. P. 161-162 (in Russian).
17. Shadrinov N.V., Evseeva U.V. Investigation of the mechanical properties and destruction mechanism of nitrile butadiene rubber filled with hollow corundum microspheres. *Vopr. Materialoved.* 2018. N 2. P. 135-147 (in Russian). DOI: 10.22349/1994-6716-2018-94-2-135-142.
18. Tselykh E.P., Khodakova S.Ya., Surikov V.I. Properties of rubber modified with hollow corundum alumina microspheres. Materials of the VI Regional scientific-practical conference with international participation "Actual problems of modern science". Omsk. 2017. P. 59-63 (in Russian).
19. Tselykh E.P., Khodakova S.Ya., Malyutin V.I., Tret'yakova N.A. Properties of elastomeric compositions modified with hollow corundum alumina microspheres. *Promysh. Proizvod. Ispol'zov. Elastom.* 2017. N 1. P. 37-40. (in Russian).
20. Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Stroganov I.V., Khairullin R.Z., Kol'tsov N.I. The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. *Polymer Sci., Ser. D.* 2018. V. 11. N 3. P. 320-322. DOI: 10.1134/S1995421218030218.
21. Titova T.A., Zolkina A.E., Pichugin A.M., Kudryash A.M. Study of the influence of hollow corundum microspheres on the properties of tread rubber for truck tires. Abstracts of the XXI International scientific-practical conference "Rubber industry. Raw materials, materials, technologies". Moscow. 2016. P. 84 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 21.09.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 12.01.2021