

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА СОЕДИНЕНИЯМИ С ИЗОЦИАНАТНЫМИ ГРУППАМИ

О.Ю. Соловьева, А.Б. Ветошкин, С.В. Гудков, Е.Л. Никитина

Ольга Юрьевна Соловьева (ORCID 0000-0003-2721-8571)*, Андрей Борисович Ветошкин (ORCID 0000-0001-9307-6984), Сергей Вениаминович Гудков (ORCID 0000-0002-2755-4594)

Кафедра Химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru*, vetoshkinab@ystu.ru, gudkovsv@ystu.ru

Елена Леонидовна Никитина (ORCID 0000-0001-6266-2550)

Кафедра Охраны труда и природы, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: 705q@mail.ru

Целью работы явилось изучение возможности получения композитов на основе эмульсионного поливинилхлорида марки Е-6650М и бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРК с улучшенными упруго-прочностными свойствами и морозостойкостью за счет использования химически активной добавки – полиизоцианата «К». Соотношение поливинилхлорида и каучука было выбрано равным 40:60 по массе. Изготовление смесей осуществляли на лабораторных вальцах Лб 320 160/160 при температуре валков (140±5) °С с введением модификатора в смесь полимеров конце цикла смешения. Дозировку полиизоцианата «К» варьировали в пределах от 1,5 до 12,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров. При температуре валков (40±5) °С в смесь вводили серную вулканизирующую группу с последующей вулканизацией образцов в электропрессе при температуре 160 °С. Установлено, что с увеличением дозировки модификатора наблюдается рост вязкости и когезионной прочности невулканизованных композиций, повышение условного напряжения при 100% удлинении и условной прочности при растяжении вулканизатов. Температура хрупкости и относительное удлинение при разрыве при этом изменяются по экстремальной зависимости, причем для первого показателя характерен минимум, а для второго - максимум. Данные по определению гелесодержания в модельных бинарных смесях полимеров «ПВХ – каучук», не содержащих вулканизирующей группы, указывают на образование в присутствии полиизоцианата «К» дополнительного числа межмолекулярных связей, как в полимерных фазах, так и в межфазной области. Дозировка модификатора, обеспечивающая наилучшее сочетание упруго-прочностных свойств и морозостойкости вулканизованных композиций, составляет 4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров.

Ключевые слова: поливинилхлорид, бутадиен-стирольный каучук, совмещение, модификатор, полиизоцианат, вязкость и когезионная прочность смеси, гель-фракция, упруго-прочностные свойства композитов, морозостойкость

MODIFICATION OF COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE AND STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH COMPOUNDS WITH ISOCYANATE GROUPS

O.Yu. Solovyeva, A.B. Vetoshkin, S.V. Gudkov, E.L. Nikitina

Olga Yu. Solovyeva (ORCID 0000-0003-2721-8571)*, Andrey B. Vetoshkin (ORCID 0000-0001-9307-6984), Sergey V. Gudkov (ORCID 0000-0002-2755-4594)

Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl', 150023, Russia

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru*, vetoshkinab@ystu.ru, gudkovsv@ystu.ru

The aim of the work was to study the possibility of obtaining composites based on emulsion polyvinylchloride of E-6650M grade and butadiene-styrene rubber SKS-30ARK with improved elastic-strength properties and frost resistance due to the use of a chemically active additive - polyisocyanate "K". The ratio of polyvinyl chloride and rubber was chosen equal to 40: 60 by weight. The mixtures were manufactured on laboratory rolls Lb 320 160/160 at the temperature of the rolls (140 ± 5) °C with the introduction of a modifier into the polymer mixture at the end of the mixing cycle. The dosage of polyisocyanate "K" is varied from 1.5 to 12.5 wt. p. per 100 wt.p. of polymers. At a roll temperature of (40 ± 5) °C, a sulfuric vulcanizing group was introduced into the mixture, followed by vulcanization of the samples in an electric press at a temperature of 160 °C. It was found that with an increase in the dosage of the modifier, an increase in the viscosity and cohesive strength of non-vulcanized compositions, an increase in the conditional stress at 100% elongation and the conditional tensile strength of vulcanizates is observed. The brittleness temperature and elongation at break thus vary according to extreme dependence, and the first indicator is characterized by a minimum, and the second by a maximum. Data on the determination of gel content in model binary mixtures of PVC-rubber polymers that do not contain a vulcanizing group indicate the formation of an additional number of intermolecular bonds in the presence of polyisocyanate "K", both in polymer phases and in the interphase region. The dosage of the modifier, which provides the best combination of elastic-strength properties and frost resistance of the vulcanized compositions, is 4.5 wt. p. per 100 wt.p. including polymers.

Key words: polyvinylchloride, butadiene- styrene rubbers, combination, modifier, polyisocyanate, viscosity and cohesive strength of the mixture, gel- fraction, elastic-strength properties of composites, frost resistance

Для цитирования:

Соловьева О.Ю., Ветошкин А.Б., Гудков С.В., Никитина Е.Л. Модификация композиций на основе поливинилхлорида и бутадиен-стирольного каучука соединениями с изоцианатными группами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 51–57

For citation:

Solovyeva O.Yu., Vetoshkin A.B., Gudkov S.V., Nikitina E.L. Modification of compositions based on polyvinyl chloride and styrene butadiene rubber with compounds with isocyanate groups. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 51–57

ВВЕДЕНИЕ

Замена низкомолекулярных пластификаторов в составе поливинилхлоридных композиций на каучуки, характеризующиеся существенно меньшей диффузионной способностью, позволяет повысить стабильность свойств этих материалов [1]. Каучуки в данном случае рассматриваются как высокомолекулярные пластификаторы поливинилхлорида (ПВХ) [2-4]. Для обеспечения повышенной морозостойкости ПВХ-композитов целесообразно использование неполярных каучуков. В свою очередь, введение в смеси на основе неполярных каучуков поливинилхлорида будет способствовать повышению озono-, масло-, бензостойкости резин [5]. Однако при соотношении полимеров, близком к 1:1, вследствие их термодинамической несовместимости, обуславливающей низкий уровень межфазного взаимодействия, получаемые композиты

имеют крайне неудовлетворительные прочностные характеристики. Улучшение прочностных показателей может быть обеспечено специальными рецептурно-технологическими приемами, которые чаще всего заключаются во введении «совмещающих» компонентов – компатибилизаторов – либо в создании условий для их образования в процессе изготовления композитов [6, 7]. Так, согласно результатам, опубликованным в работе [8], связывание ПВХ с каучуками СКИ-3 и СКД на границе раздела фаз (ГРФ) и хорошее взаимное диспергирование указанных полимерных компонентов в смеси обеспечивается при динамической вулканизации, когда каучуки подвергаются высокотемпературному смешению с термопластом при больших скоростях сдвига с одновременным введением вулканизирующих агентов. В результате каучуки вулканизируются в расплавленном термопласте, при-

чем, в условиях сильного механического воздействия формирующаяся вулканизационная сетка распадается на микрофрагменты, которые химически соединяются с термопластом с образованием фазовой микрогетерогенной структуры – термопластичной резины [2, 9].

Достаточно высокими прочностными свойствами характеризуются вулканизированные композиции на основе ПВХ и бутадиен-стирольного каучука, содержащие в своем составе технический углерод [10]. Однако в этом случае существенно ограничиваются возможности варьирования цветовой гаммы готовых изделий и материалов. В работе [11] сообщается о получении совмещенных систем натуральный каучук (НК) – ПВХ в процессе радиационной вулканизации. Но в этом случае велика вероятность деструкции 1,4-*цис*-полиизопрена, что может негативно сказаться на свойствах готового материала.

Одним из наиболее эффективных способов улучшения свойств композитов на основе ПВХ и неполярных каучуков представляется применение модифицирующих добавок, совместимых или химически взаимодействующих с каждым из макромолекулярных компонентов и связывающих за счет этого их микрообъемы на границе раздела фаз. К настоящему времени в качестве модификаторов при совмещении поливинилхлорида с неполярными каучуками опробован целый ряд соединений, в числе которых синтетические водорастворимые поликонденсационные, в частности резорцинформальдегидные смолы [12], обладающие на ранней стадии конденсации поверхностно-активным действием, полимеризационноспособные олигоэфиракрилаты (ОЭА) и/или олигодиены с функциональными группами [9, 13, 14], некоторые коагулянты, например, поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмонийхлорид [15-18], блок-сополимеры [19] и др.

Следует отметить, что действие каждого вида модификаторов эффективно в определенных условиях приготовления композиций. Так, смолы наибольший выигрыш по свойствам готовых композитов и приемлемое ведение технологического процесса обеспечивают при смешении полимеров на стадии латексов с последующей коагуляцией [11] либо при приготовлении смесей в порошкообразном состоянии, например, в смесителе плужного типа с режуще-диспергирующим устройством [20]. В то же время при использовании способа совмещения полимеров на стадии латекса затрудняется варьирование дозировок как полимерных компонентов, так и компатибилизаторов, в условиях

предприятий, непосредственно занимающихся переработкой полимерных композиционных материалов и выпуском конечной продукции. Порошковая технология, несмотря на все ее преимущества, в том числе возможности энерго- и ресурсосбережения, в настоящее время трудно реализуема по причине отсутствия необходимых видов оборудования на большинстве профильных предприятий. В случае применения олигомерных модификаторов требуется дополнительная стадия набухания в них поливинилхлорида [9].

Сравнительно небольшой ассортимент модифицирующих добавок ограничивает возможности направленного регулирования свойств композитов и, следовательно, создания материалов с заданными техническими характеристиками, а также затрудняет выбор более рациональных способов смешения полимеров, в частности предусматривающих применение традиционного смесительного оборудования. В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение возможности получения композитов на основе поливинилхлорида и неполярного эластомера с улучшенными упруго-прочностными свойствами и морозостойкостью за счет использования химически активной добавки – полиизоцианата «К» (ПИЦ), представляющего собой смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата с продуктами его полимеризации (ТУ 113-03-29-11-83), при суммарной массовой доле изоцианатных групп не менее 27,5%. При выборе модифицирующей добавки прежде всего учитывали ее потенциальную химическую активность по отношению к совмещаемым полимерам и наличие в молекулах двух и более реакционноспособных групп. Как известно [21, 22], изоцианаты как класс органических соединений характеризуются высокой химической активностью, особенно в реакциях с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Это обусловило применение их в клеевых составах, предназначенных для крепления резин к различным субстратам [23], а также в качестве модифицирующих агентов полимерных композиционных материалов, в том числе на основе ПВХ [24].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования был выбран поливинилхлорид эмульсионной полимеризации марки Е-6650-М. Роль его высокомолекулярного пластификатора выполнял бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК. Выбор каучука данного типа обусловлен его хорошими технологическими свойствами, позволяющими быстро и качественно про-

водить процесс его смешения с ПВХ в вязкотекучем состоянии, устойчивостью смесей на основе СКС-30АРК к реверсии при вулканизации, а также такими свойствами вулканизатов, как относительно высокая стойкость к тепловому старению, износо-, кислото- и щелочестойкость при достаточно высокой морозостойкости [8, 25]. Кроме того, эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки являются доступным и сравнительно дешевым сырьем.

Количественное соотношение полимерных компонентов в смеси выбиралось с учетом необходимости обеспечения достаточно высокого эластифицирующего эффекта ПВХ без применения низкомолекулярных пластификаторов при возможно более низком содержании каучука. Как показывают имеющиеся в литературе сведения [11, 20], это условие выполняется, если смешивать приблизительно равные количества ПВХ и каучука. В рассматриваемом случае для исследования были приготовлены композиции с соотношением ПВХ и СКС-30 АРК, равным 40:60. При этом соотношении полимеров, как было показано в ходе предварительных исследований, наблюдается экстремальное повышение прочности композиций, содержащих модификатор, при сохранении относительного удлинения при разрыве на достаточно высоком уровне.

Смешение полимеров осуществляли на лабораторных вальцах Лб 320 160/160 при температуре валков $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$, причем вначале развальцовывали каучук и затем в него вводили поливинилхлорид. При той же температуре в смесь полимеров добавляли модификатор. Прилипание смеси к валкам не наблюдалось. Дозировку модификатора варьировали в пределах от 1,5 до 12,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров. С целью сшивания фазы каучука после охлаждения в композиции вводили вулканизирующую группу в составе, мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров: сера – 1,2; тиурам – 0,84; альтакс – 0,6; оксид цинка – 3,0; стеариновая кислота – 1,8. Вулканизацию проводили в электропрессе при температуре 160°C в течение 10 мин.

Вязкость невулканизованных композиций определяли при температуре 100°C по ГОСТ Р 54552-2011; упруго-прочностные свойства вулканизатов при одноосном растяжении – по ГОСТ 270-75, температуру хрупкости – по ГОСТ-7912-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из таблицы, увеличение содержания полиизоцианата «К» приводит к повышению вязкости по Муни и когезионной прочности

($f_{ког}$) невулканизованных композиций. Эффект модификации сохраняется и после вулканизации (рис. 2): с увеличением количества введенного модификатора возрастают условное напряжение при 100% удлинении (f_{100}) и условная прочность при растяжении (f_p). Температура хрупкости (T_{xp}), по которой оценивали морозостойкость, и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) изменяются экстремально. Причем, для T_{xp} характерен минимум, а для ϵ_p – максимум при дозировке ПИЦ, равной 4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров.

Таблица

Влияние содержания ПИЦ на свойства композиций ПВХ – СКС-30АРК

Table. Effect of PIC content on the properties of PVC – SKS-30ARK compositions

Показатель	Содержание ПИЦ, мас. ч. на 100 мас. ч. полимеров					
	-	1,5	3,0	4,5	9,0	12,5
Невулканизованные композиции						
Вязкость, ед. Муни	37	44	52	59	81	100
$f_{ког}$, МПа	0,16	0,21	0,25	0,31	0,38	0,45
Вулканизованные композиции						
f_{100} , МПа	3,2	3,5	3,9	4,3	5,2	6,1
f_p , МПа	3,5	6,2	8,5	12,1	12,8	13,4
ϵ_p , %	120	150	220	300	130	90
θ , %	7,5	7,5	7,0	6,5	4,0	3,0
T_{xp} , $^\circ\text{C}$	-42	-48	-57	-60	-58	-56

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого изменения технологических свойств смесей и упруго-прочностных свойств композитов является дополнительное структурирование полимеров и образование межфазных химических и физических связей между ПВХ и каучуком с участием модификатора на стадии смешения и в процессе вулканизации. Для подтверждения этого предположения была определена массовая доля геля в модельных смесях ПВХ – ПИЦ и каучук – ПИЦ, содержащих разное количество модификатора, а также в смесях ПВХ – каучук (50:50) и ПВХ – каучук – ПИЦ (50:50:3) в зависимости от продолжительности прогрева образцов при температуре вулканизации (рис. 1). Смешение компонентов проводили в условиях, близких к условиям изготовления вышеуказанных композиций. Золь-фракцию каучука извлекали при комнатной температуре толуолом, золь-фракцию ПВХ – тетрагидрофураном. Выделение геля из трехкомпонентных смесей осуществляли путем последовательной обработки образцов вначале толуолом, а затем тетрагидрофураном. Содержание геля в точках, соответствующих продолжи-

тельности прогрева, равной нулю, относится к смесям, взятым непосредственно после приготовления их на вальцах. Полученные данные показывают, что гелеобразование в модифицированных полимерах, и особенно в каучуке, начинается уже на стадии смешения, причем с увеличением количества введенного ПИЦ содержание нерастворимой фракции возрастает (рис. 1, а и б). На образование межфазных связей косвенно указывает более высокое содержание гель-фракции в трехкомпонентной модельной смеси ПВХ – каучук – модификатор по сравнению с суммарным содержанием геля в двухкомпонентных модельных смесях ПВХ – модифи-

катор и каучук – модификатор, в каждую из которых ПИЦ введен в дозировке, равной половине общего содержания его в трехкомпонентной смеси (рис. 1, в). Особенно эта разница заметна в случае непрогретых смесей. Даже если предположить, что модификатор распределится преимущественно в одной из фаз, то содержание геля в трехкомпонентной смеси и в этом случае оказывается значительно выше суммарного содержания его в отдельно взятых полимерных компонентах, в один из которых модификатор введен в количестве, равном его дозировке в смеси, а другой полимер при этом остается немодифицированным.

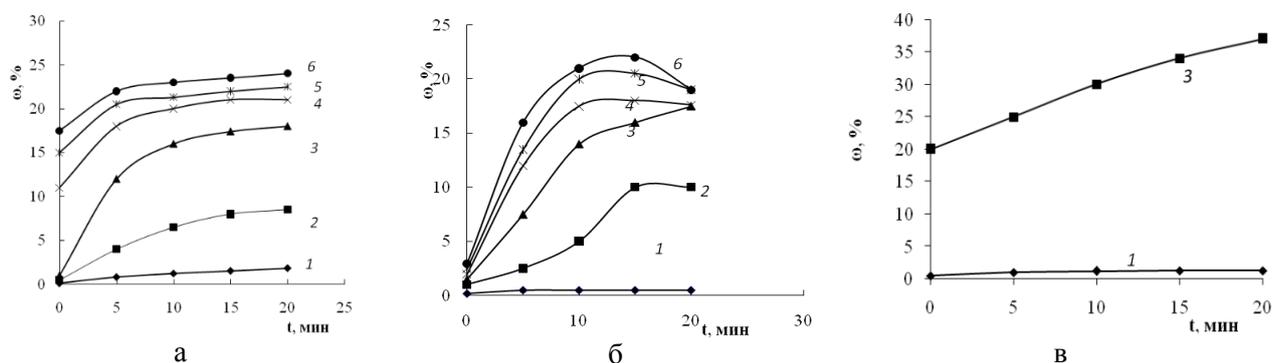


Рис. 1. Влияние дозировки ПИЦ на изменение содержания геля в ПВХ (а), SKS-30 АРК (б) и их смеси (в) в процессе прогрева образцов при температуре 160 °С: 1 - без модификатора, 2 - с модификатором в количестве 1,5 мас. ч., 3 - 3 мас. ч., 4 - 5 мас. ч., 5 - 7,5 мас. ч., 6 - 10 мас. ч.

Fig. 1. Influence of PIC dosage on the change in gel content in PVC (a), SKS-30 ARC (б) and their mixture (в) in the process of sample heating at 160 °C: 1 - without modifier, 2 - with 1.5 wt.p. of modifier, 3 - 3 wt.p., 4 - 5 wt.p., 5 - 7.5 wt.p., 6 - 10 wt.p.

На основании приведенных данных можно считать, что рост когезионной прочности и вязкости композиций происходит в результате образования локальных сшивок в фазах полимеров и повышения уровня межфазного взаимодействия в присутствии полиизоцианата «К» на стадии смешения, а, в случае вязкости, и в процессе определения этого показателя на вискозиметре Муни при температуре 100 °С.

Характер изменения упруго-прочностных свойств вулканизированных композиций при введении ПИЦ можно объяснить следующим образом. Согласно представлениям о структуре смесей термодинамически не совместимых полимеров [6], смесь поливинилхлорида и бутадиен-стирольного каучука, взятых в соотношении 40:60, можно рассматривать как дисперсную систему, в которой, судя по величине ε_p , эластомер образует непрерывную фазу, а ПВХ распределен в виде частиц и их агломератов, которые являются элементами коагуляционного каркаса. В таком случае прочность композита в значительной мере определяется прочностью связи на границе раздела фаз полимеров и способностью макромолекул к ориентации. Так,

при растяжении вулканизата немодифицированной смеси, характеризующегося низким уровнем межфазного взаимодействия полимеров, разрушение образца происходит при небольших значениях напряжения и относительного удлинения (рис. 2, кр. 1), что связано с быстро нарастающим отслоением эластомерной матрицы от более высокомолекулярных частиц ПВХ. По характеру деформационной кривой немодифицированный композит приближается к ненаполненным вулканизатам некристаллизующихся каучуков, каким и является SKS-30АРК. Введение полиизоцианата «К» сопровождается появлением на деформационной кривой участка самоупрочнения (рис. 2, кр. 2), свидетельствующего об увеличении степени ориентации молекул каучука в граничных слоях эластомерной матрицы, приводящей к перераспределению перенапряжений в вершине растущего очага разрушения. Это может быть следствием структурирования каучука, а также образования межфазных связей ПВХ – каучук, в результате чего повышается способность эластомерной фазы поглощать энергию деформирования. По существу, в присутствии модификатора ПВХ начинает выполнять роль активного наполнителя.

По достижении степени поперечного сшивания, при которой длина отрезков цепей каучука между узлами становится меньше длины кинетического сегмента, ухудшаются условия для ориентации макромолекул гибкоцепного полимера и, как результат, при дозировке модификатора более 4,5 мас. ч. рост условной прочности при растяжении становится незначительным. Относительное удлинение при разрыве при этом начинает снижаться.

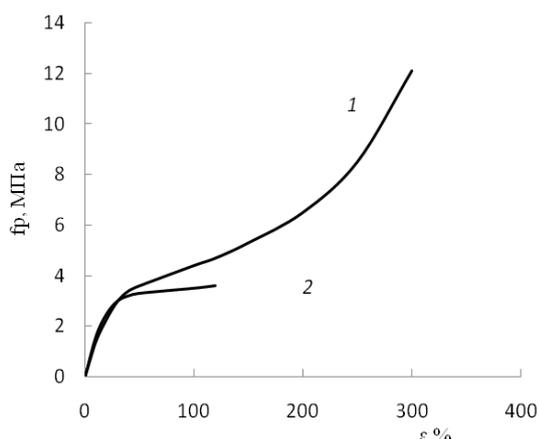


Рис. 2. Деформационные кривые вулканизованных композиций ПВХ – каучук SKS-30 АРК: 1 – с 4,5 мас.ч. ПИЦ; 2 – без модификатора

Fig. 2. Deformation curves of vulcanized compositions PVC – rubber SKS-30 ARC: 1 - with 4.5 wt.p. of PIC; 2 - without modifier

Важным преимуществом композитов ПВХ – SKS-30АРК, содержащих модификатор, является их более высокая морозостойкость, что, по-видимому, обусловлено расширением интервала вынужденной эластичности за счет увеличения хрупкой прочности материала.

ВЫВОДЫ

Таким образом, использование полиизоцианата «К» в качестве компатибилизатора при смешении поливинилхлорида с бутадиен-стирольным каучуком в вязкотекучем состоянии на традиционно используемом в резиновой промышленности оборудовании позволяет получать композиты с повышенным уровнем упруго-прочностных свойств и морозостойкости. Наилучшим сочетанием этих показателей применительно к выбранным условиям совмещения полимеров и дозировкам модифицирующей добавки характеризуется композит, содержащий 4,5 мас. ч. полиизоцианата «К» на 100 мас. ч. полимеров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор). *Пласт. массы*. 2020. № 3-4. С. 55-59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59.
2. Кулезнев В.Н., Морозов Ю.Л. Эластомеры и пластики (от разделения к единству). *Каучук и резина*. 2007. № 6. С. 27-32.
3. Поливинилхлорид. Под ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. СПб.: Профессия. 2007. 728 с.
4. Готлиб Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2008. 271 с.
5. Klingender R.C. Handbook of specialty elastomers. Boca Raton: CRC Press, 2008. 572 p. DOI: 10.1201/9781420017670.
6. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 216 с.
7. Полимерные смеси. Том I: Систематика. Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Науч. основы и технологии. 2009. 618 с.
8. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Получение и свойства термопластичных резин на основе SKI, СКД и ПВХ. *Каучук и резина*. 1998. № 2. С. 10-13.
9. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издат. центр «Техинформ» Междунар. академии информатизации». 2012. 744 с.
10. Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Алиева Г.А. Разработка и исследование свойств композиций на основе модифицированных смесей эластомеров. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2013. № 4. С. 23-30.

REFERENCES

1. Lavrov N.A., Belukhichev E.V. Polymer mixtures based on polyvinyl chloride (review). *Plast. Massy*. 2020. N 3-4. P. 55-59 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59.
2. Kuleznev V.N., Morozov Y.L. Elastomers and plastics (from separation to unity). *Kauchuk Resina*. 2007. N 6. P. 27-32 (in Russian).
3. Polyvinylchloride. Ed. by C. Wilkie, J. Summers, C. Daniels. SPb.: Professiya. 2007. 728 p. (in Russian).
4. Godlib E.M. Plasticization of polar rubbers, linear and mesh polymers. Kazan: Izd. Kazan. gos. tekhnol. un-ta. 2008. 271 p. (in Russian).
5. Klingender R.C. Handbook of specialty elastomers. Boca Raton: CRC Press, 2008. 572 p. DOI: 10.1201/9781420017670.
6. Kuleznev V.N. Mixtures and alloys of polymers. SPb.: Nauch. osnovy i tekhnologii. 2013. 216 p. (in Russian).
7. Polymer mixtures. V. I: Taxonomy. Ed. by D.R. Paul, K.B. Bucknell. SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2009. 618 p. (in Russian).
8. Dolinskaya R.M., Migal S.S., Rusetsky V.V., Shcherbina E.I. Preparation and properties of thermoplastic rubbers based on SKI, SKD and PVC. *Kauchuk Resina*. 1998. N 2. P. 10-13 (in Russian).
9. The big guide of the rubber man. Pt. 1. Rubbers and ingredients. Ed. by S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozov. M.: OOO "Izdat. centr «Tekhinform» Mezhdunar. akademii informatizacii". 2012. 744 p. (in Russian).
10. Movlaev I.G., Ibragimova S.M., Alieva G.A. Development and research of properties of compositions based on modified elastomer mixtures. *Promyshl. Pr-vo Ispol'z. Elastomerov*. 2013. N 4. P. 23-30 (in Russian).

11. Markovic G., Marinovic-Cincovic M., Jovanovic V., Samaržija-Jovanovic S., Budinski-Simendic J. Chap. 1. Natural Rubber Based Blends and IPNs: State of the Art, New Challenges and Opportunities. *Natural Rubber Materials*. P. 1–27. DOI: 10.1039/9781849737647-00001.
12. Семиларская Н.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н., Грачева Г.Н. Исследование совмещенных систем поливинилхлорида с неполярным каучуком. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. Думка. 1975. С. 106-110.
13. Мовлаев И.Г., Мамедова Г.М. Исследование пластификаторов и непрелдельных соединений, влияющих на свойства вулканизатов SREPT/PVC. *Пробл. совр. науки и образования*. 2017. № 34 (116). С. 16-22. DOI: 10.20861/2304-2338-2017-116-005.
14. Мамед Гасан-заде Д.С., Мустафаева Р.Э. Получение и исследование озоностойких резин основе смеси эластомеров. *Каучук и резина*. 2019. № 2. С. 114-115.
15. Фам Ким Дао, Гайдадин А.Н., Горковенко Д.А., Навроцкий В.А. Коагуляция латексов натурального каучука и поливинилхлорида. *Журн. приклад. химии*. 2018. № 2. С. 273-278.
16. Фам Ким Дао, Гайдадин А.Н., Горковенко Д.А., Навроцкий В.А. Модификация натурального каучука поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмонийхлоридом и поливинилхлоридом. *Журн. приклад. химии*. 2019. Т. 92. № 6. С. 728-736. DOI: 10.1134/S0044461819060057.
17. Фам Ким Дао, Горковенко Д.А., Гайдадин А.Н., Навроцкий В.А. Коагуляция латекса натурального каучука поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмонийхлоридом. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технол. элементоорган. мономеров и полимер. матер.* 2017. № 3 (198). С. 70-74.
18. Фам Ким Дао, Горковенко Д.А., Гайдадин А.Н., Навроцкий В.А. Влияние поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмонийхлорида на вулканизацию натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технол. элементоорган. мономеров и полимер. матер.* 2018. № 4 (214). С. 69-76.
19. Radhakrishnan Nair M. N., Gopinathan Nair M.R. Studies on impact modification and fractography of solution cast blends of PVC and NR/PU block copolymers. *Polymer Bull.* 2012. V. 68. N 3. P. 859-877. DOI: 10.1007/s00289-011-0656-z.
20. Соловьева О.Ю., Захаров Н.Д., Захаркин О.А. Изготовление композиций на основе поливинилхлорида и измельченного бутадиен-стирольного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1985. Т. 28. Вып. 10. С. 99-102.
21. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука. 2008. 269 с.
22. Mustafaeva R.E. Синтез и исследование свойств эластомерсодержащих композиций на основе соолигомеров полиоксипропиленгликоля и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 94-100. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5764.
23. Большой справочник резинщика. Ч. 2. Резины и резинотехнические изделия. Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издат. центр «Техинформ» Междунар. ака-демии информатизации», 2012. 648 с.
24. Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А., Старостина И.А., Ягунд Э.М., Кузнецова Л.М. Поверхностное усиление ПВХ полиизоцианатом. *Изв. вузов. Строительство*. 2015. № 3 (675). С. 28-33.
25. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: «Истек». 2009. 504 с.
11. Markovic G., Marinovic-Cincovic M., Jovanovic V., Samaržija-Jovanovic S., Budinski-Simendic J. Chap. 1. Natural Rubber Based Blends and IPNs: State of the Art, New Challenges and Opportunities. *Natural Rubber Materials*. P. 1–27. DOI: 10.1039/9781849737647-00001.
12. Semilarskaya N.V., Zakharov N.D., Kuleznev V.N., Gracheva G.N. The study of combined systems of polyvinyl chloride with nonpolar rubber. Kiev: Nauk. Dumka. 1975. P. 106-110 (in Russian).
13. Movlaev I.G., Mamedova G.M. Research of plasticizers and unsaturated compounds influence of plasticizers and unsaturated compounds influence on properties of vulcanizates SREPT/PVC. *Probl. Sovremen. Nauki Obrazov.* 2017. N 34 (116). P. 16-22 (in Russian). DOI: 10.20861/2304-2338-2017-116-005.
14. Mammad Hasan-zadeh D.S., Mustafayeva R.E. Preparation and research of ozone-resistant rubbers based on a mixture of elastomers. *Kauchuk Resina*. 2019. N 2. P. 114-115 (in Russian).
15. Pham Kim Dao, Gaidadin A.N., Gorkovenko D.A., Navrotsky V.A. Coagulation of natural rubber and polyvinyl chloride latexes. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2018. N 2. P. 273-278 (in Russian).
16. Pham Kim Dao, Gaidadin A.N., Gorkovenko D.A., Navrotsky V.A. Modification of natural rubber with poly-N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium chloride and polyvinyl chloride. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2019. V. 92. N 6. P. 728-736 (in Russian). DOI: 10.1134/S0044461819060057.
17. Pham Kim Dao, Gorkovenko D.A., Gaidadin A.N., Navrotsky V.A. Coauthorization of natural rubber latex with poly-N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium chloride. *Izv. VolgGTU. Ser. Khim. Tekhnol. Elementoorgan. Monomerov Polimer. Mater.* 2017. N 3 (198). P. 70-74 (in Russian).
18. Pham Kim Dao, Gorkovenko D.A., Gaidadin A.N., Navrotsky V.A. Influence of poly-N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium chloride on vulcanization of natural rubber and its mixture with polyvinyl chloride. *Izv. VolgGTU. Ser. Khim. Tekhnol. Elementoorgan. Monomerov Polimer. Mater.* 2018. N 4 (214). P. 69-76 (in Russian).
19. Radhakrishnan Nair M.N., Gopinathan Nair M.R. Studies on impact modification and fractography of solution cast blends of PVC and NR/PU block copolymers. *Polymer Bull.* 2012. V. 68. N 3. P. 859-877. DOI: 10.1007/s00289-011-0656-z.
20. Solovieva O.Yu., Zakharov N.D., Zakharkin O.A. Manufacturing of compositions based on polyvinyl chloride and crushed styrene butadiene rubber. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 1985. V. 28. N 10. P. 99-102 (in Russian).
21. Mezhevikovskiy S.M., Irzhak V.I. Chemical physics of curing of oligomers. М.: Nauka. 2008. 269 p. (in Russian).
22. Mustafayeva R.E. Synthesis and study of properties of elastomer - containing compositions based on cooligomers of polyoxypropylene glycol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 2. P. 94-100. DOI:10.6060/ivkkt.20196202.5764.
23. The big guide of the rubber worker. Pt. 2. Rubbers and rubber technical products. Ed. by S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozov. М.: ООО "Izdat. centr «Tekhinform» Mezhdunar. akad-emii informatizacii". 2012. 648 p. (in Russian)
24. Islamov A.M., Fakhrutdinova V.X., Abdrakhmanova L.A., Starostina I.A., Yagund E.M., Kuznetsova L.M. Surface reinforcement of PVC with polyisocyanate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Stroitel'stvo*. 2015. N 3 (675). P. 28-33 (in Russian).
25. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Elastomeric materials technology. М.: «Istek». 2009. 504 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 12.01.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 21.04.2022