

## ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

И.С. Спиридонов, М.С. Илларионова, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов

Иван Сергеевич Спиридонов, Марина Сергеевна Илларионова, Николай Иванович Кольцов \*

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

E-mail: ivanspiridonov91@mail.ru, illarionovamarina1995@mail.ru, koltsovni@mail.ru \*

Николай Филиппович Ушмарин, Сергей Иванович Сандалов

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

E-mail: ushmarin@mail.ru, sandalov-1963@yandex.ru

*К резинотехническим изделиям, которые применяются в нефтегазовой промышленности, предъявляются повышенные требования по термо- и агрессивностойкости. Для этих целей обычно используются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, поскольку они обладают хорошими эксплуатационными свойствами. Однако в условиях воздействия повышенных температур понижается устойчивость таких резин к действию нефтепродуктов, вследствие чего понижаются физико-механические характеристики. Для улучшения эксплуатационных свойств резинотехнических изделий в резиновые смеси вводятся различные технологические добавки. Такими добавками могут служить сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), которые повышают стойкость резин к действию высоких температур и агрессивных сред. Это происходит за счет того, что эти сополимеры хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными каучуками, образуя координационные связи с молекулами каучука, что способствует повышению упруго-прочностных и эксплуатационных свойств резины. В связи с этим в настоящей статье исследовано влияние СЭВА (сэвилены 11104-030, 11808-340 и MarPol 1802), различающихся содержанием винилацетатных звеньев, на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука. Исследование проведено с целью повышения термоагрессивностойкости резины, используемой для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий для нефтегазовой промышленности. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах, и стандартные образцы вулканизовали в электрообогреваемом прессе. Изучение реометрических свойств показало, что СЭВА оказывают влияние на вулканизационные характеристики резиновой смеси. Для вулканизатов исследовано влияние содержания СЭВА в резиновой смеси на физико-механические свойства: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру, эластичность по отскоку, твердость по Шор А, относительную остаточную деформацию сжатия. Изучено влияние стандартной жидкости СЖР-1 на изменение этих свойств, а также степень набухания вулканизатов после суточной их выдержки в стандартной жидкости СЖР-1 и смеси изооктан+толуол. Установлено, что лучшими физико-механическими и эксплуатационными свойствами характеризуется вулканизат резиновой смеси, содержащий сэвилен 11808-340.*

**Ключевые слова:** сополимеры этилена с винилацетатом, сэвилены 11104-030, MarPol 1802 и 11808-340, бутадиен-нитрильный каучук, резина, вулканизаты

## THE INFLUENCE OF ETHYLENE COPOLYMERS WITH VINYL ACETATE ON PROPERTIES OF RUBBER BASED OF BUTADIENE-NITRILE CAOUTCHOUC

I.S. Spiridonov, M.S. Illarionova, N.F. Ushmarin, S.I. Sandalov, N.I. Kol'tsov

Ivan S. Spiridonov, Marina S. Illarionova, 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: ivanspiridonov91@mail.ru, illarionovamarina1995@mail.ru, koltsovni@mail.ru \*

Nikolay F. Ushmarin, Sergei I. Sandalov

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

E-mail: ushmarin@mail.ru, sandalov-1963@yandex.ru

*Rubber-technical products, which are used in the oil and gas industry, must have high thermal and aggressive strength. Rubbers based on butadiene-nitrile caoutchoucs are usually used for these purposes, since they have good operational properties. However, under the influence of elevated temperatures, the resistance of such rubbers to the action of petroleum products is reduced, as a result of which the physico-mechanical characteristics decrease. To improve the operational properties of rubber-technical products, various technological additives are introduced into the rubber mixtures. Such additives can be copolymers of ethylene with vinyl acetate (EVA), which increase the resistance of rubbers to action of high temperatures and aggressive media. This is due to the fact that these copolymers are well combined with butadiene-nitrile caoutchoucs, forming coordination bonds with rubber molecules, which contributes thereby increasing in the elastic-strength and performance properties of rubber. In this connection, the influence of EVA (sevilenes 11104-030, 11808-340 and MarPol 1802), differing in the content of vinyl acetate units, on the rheometric, physico-mechanical and operational properties of the rubber mixture based on butadiene-nitrile rubber in this paper was investigated. The study was carried out to improve the thermo-resistance of rubber used for the manufacture of oil and petrol resistant rubber-technical products for the oil and gas industry. The rubber mixture was prepared on laboratory rolls and standard samples were vulcanized in an electrically heated press. The study of rheometric properties has shown that EVA affect the characteristics of the vulcanization process of a rubber mixture. For vulcanizates, the influence of the content of EVA in a rubber mixture on the physical and mechanical properties was studied: the conditional tensile strength, elongation at break, tear resistance, rebound elasticity, Shore A hardness, relative compression deformation. The effect of the standard liquid ZHR-1 on the change in these properties, as well as the degree of swelling of the vulcanizates after their daily soaking in the standard liquid SZHR-1 and a mixture of isooctane + toluene, was studied. It has been established that vulcanizate of a rubber mixture containing sevilene 11808-340 is characterized by the best physico-mechanical and operational properties.*

**Keywords:** copolymers of ethylene with vinyl acetate, sevilenes 11104-030, MarPol 1802 and 11808-340, butadiene-nitrile caoutchouc, rubber, vulcanizates

### Для цитирования:

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

### For citation:

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. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 59–65

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время резинотехнические изделия (РТИ) находят широкое применение в разных отраслях промышленности. В зависимости от

предъявляемых требований РТИ изготавливаются на основе различных каучуков. Так, для изготовления РТИ для нефтегазового оборудования наиболее широко применяются резины на основе

бутадиен-нитрильных каучуков, поскольку они обладают ценными свойствами: износостойкостью, твердостью, а также морозостойкостью [1-3]. Однако эти резины имеют низкую стойкость к действию углеводов при повышенных температурах. В работах [4-9] исследовалась возможность повышения эксплуатационных свойств резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков путем введения в их состав различных технологических добавок и функциональных ингредиентов. Одними из перспективных ингредиентов, повышающих маслостойкость резин при действии высоких температур, являются сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилены). Сэвилены широко применяются в различных композиционных материалах [10-17]. Так, в работах [10, 11] исследовано применение сэвилена в качестве полимерной матрицы в древесно-полимерных композитах (ДПК). Анализ свойств ДПК в сравнении с композитом, полученным с полиэтиленом низкого давления, показал, что присутствие винилацетатных звеньев в составе ДПК увеличивает показатели ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении, снижает показатели твердости, модуля упругости и прочности при растяжении. В [12] изучено влияние сэвиленов на формирование структурно-технологических свойств олефиновых термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и этиленпропилендиенового каучука. Установлено, преимущественное взаимодействие сэвиленов с каучуковой составляющей. В работе [13] исследовано влияние сэвилена на эксплуатационные свойства полиэтилена низкой плотности и его смесей с полиамидом-6. Показано, что введение сэвилена повышает физико-механические свойства и показатель текучести расплава композиций. В [14] установлено повышение механических характеристик высоконаполненных композиций на основе полиэтилена при их модификации сэвиленом. В [15] показано, что композиции на основе гомополимера этилена и его сополимеров с сэвиленами с высоким содержанием винилацетата обладают повышенными термопластичными свойствами. В работе [16] установлено, что добавки сэвиленов в композицию на основе полиэтилена высокой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности приводят к значительному повышению стойкости к растрескиванию под напряжением композиции при сохранении ее физико-механических свойств. В [17] изучено влияние добавок сэвиленов на физико-механические свойства композитов на основе вторичного полиэтилена и дисперсной резиновой крошки. Показано, что сэвиле-

ны улучшают деформационно-прочностные характеристики композитов.

В работах [18-23] было изучено влияние сэвиленов в качестве высокомолекулярных добавок на свойства резин. Так, в [18] показано, что введение сэвилена 11808-340 позволяет получить полимерную композицию с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками. В [19] установлено, что композиции на основе измельченного вулканизата и сэвилена обладают повышенным модулем упругости и хорошей текучестью и термостабильностью. В работе [20] изучена возможность использования добавок маленизированного полипропилена и сэвиленов для повышения взаимодействия на границе раздела фаз термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена. Показано, что совместное применение добавок улучшает совместимость компонентов системы. В [21] установлено, что сэвилены с большим содержанием винилацетата проявляют сродство к углеродным нанопорошкам из-за большого свободного объема и позволяют легко диспергировать нанопорошки в аморфной каучуковой фазе. Таким образом, наличие полярных винилацетатных звеньев в сэвиленах способствует их хорошему распределению в каучуках. При этом образуются координационные связи между  $\alpha$ -звеньями молекул каучука и полярными группами сополимеров, тем самым повышая прочностные и эксплуатационные свойства резины. В работах [22, 23] исследовано влияние сэвиленов на термо- и маслостойкость резин. Показано, что увеличение содержания сэвиленов до определенных величин приводит к увеличению термостойкости, масло- и влажностойкости вулканизатов с сохранением их упруго-прочностных характеристик. В связи с этим в данной работе исследовано влияние сэвиленов на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, применяемой для изготовления термоагрессивостойких РТИ для нефтегазодобывающей промышленности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились для резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-2645. Резиновая смесь также содержала: вулканизирующий агент DCP-99; ускоритель вулканизации 2-меркаптобензтиазол; активаторы вулканизации монометакрилат цинка, стеарин и другие ингредиенты. Для улучшения технологических свойств резиновой смеси, повышения физико-механических показателей вулканизатов и их стойкости в углеводородных средах при высоких

температурах в резиновую смесь вводились сэвилены, характеризующиеся различным содержанием винилацетата и температуры текучести. Для сэвилена 11104-030 содержание винилацетата и показатель текучести составляют 5-7% и 1-5 г/10 мин при температуре 190 °С, для сэвилена MarPol 1802 – 18% и 2-3 г/10 мин при температуре 125 °С, а для сэвилена 11808-340 – 26-30% и 28-40 г/10 мин при температуре 125 °С. Содержание сэвиленов в различных вариантах резиновой смеси варьировалось от 5 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Ингредиенты смешивали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Вулканизацию резиновой смеси проводили в двухэтажном электрообогреваемом прессе марки ВП 400-2Э при 150 °С в течение 25 мин. Эффективность действия добавок сэвиленов оценивали по реометрическим свойствам резиновой

смеси (ГОСТ 12535-84). Для вулканизатов исследовались физико-механические свойства (ГОСТ 270-75), изменение этих свойств после воздействия на вулканизаты стандартной жидкости СЖР-1 при повышенных температурах и смеси изооктан-толуол при комнатной температуре (ГОСТ 9.029-74), а также стойкость к действию агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены варианты 1-7 резиновой смеси, результаты исследования ее реометрических свойств, физико-механических и эксплуатационных показателей вулканизатов. Базовым являлся вариант 1, не содержащий выше упомянутые сэвилены.

Таблица

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

Сэвилены и показатели	Варианты (мас.ч.)						
	1	2	3	4	5	6	7
Сэвилен 11104-030	-	5	10	-	-	-	-
MarPol 1802	-	-	-	5	10	-	-
Сэвилен 11808-340	-	-	-	-	-	5	10
Реометрические свойства резиновой смеси (режим 150 °С, 30 мин)							
$S_{max}$ , ДН*М	20,17	20,18	19,87	18,97	20,80	26,23	21,19
$S_{min}$ , ДН*М	0,97	0,98	0,99	1,09	1,11	1,23	1,11
$t_s$ , мин	3,36	3,33	3,26	3,30	3,15	3,04	2,90
$t_{90}$ , мин	24,83	24,77	24,68	24,77	24,59	24,44	24,39
$t_{max}$ , мин	4,72	4,56	4,58	4,85	4,88	4,42	4,44
$v_{max}$ , ДН*М/мин	1,18	1,18	1,20	1,17	1,19	1,31	1,21
Физико-механические свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С, 25 мин)							
$f_p$ , МПа	12,5	14,3	15,2	14,6	15,9	16,1	16,9
$\epsilon_p$ , %	170	170	180	170	200	210	260
$B$ , кН/м	26,5	31,4	36,3	34,3	42,2	39,2	43,1
$E$ , %	22	24	24	22	24	20	24
$H$ , ед. Шор А	76	75	76	78	80	78	79
ОДС, (125°С, 72ч.), %	28,8	28,0	28,5	23,9	28,0	16,1	18,6
Степень набухания вулканизатов по массе после их выдержки в жидкостях, $\Delta m$ , %							
СЖР-1 (при 125 °С, 24 ч.)	+1,0	+0,4	+1,0	+0,3	+1,2	+0,2	+1,5
Изооктан+толуол (при 23°С, 24 ч.)	+24,1	+26,3	+29,7	+25,9	+27,7	+24,4	+25,4
Изменение свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (при 125 °С, 24 ч.)							
$\Delta f_p$ , %	-21,5	-18,5	-18,0	-12,0	-11,0	-5,0	-2,0
$\Delta \epsilon_p$ , %	-26,0	-15,0	-24,0	-11,1	-23,3	-15,0	-15,0
$\Delta H$ , ед. Шор А	-4	-3	-6	-3	-7	-1	-4

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;  $f_p$  – предел прочности при растяжении;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве;  $B$  – сопротивление раздиру;  $E$  – эластичность по отскоку;  $H$  – твердость; ОДС – относительная остаточная деформация при 25% сжатии;  $\Delta m$ ,  $\Delta f_p$ ,  $\Delta \epsilon_p$  – относительное изменение показателя после выдержки вулканизата в агрессивной среде;  $\Delta H$  – разность твердостей резины после и до старения

Note:  $S_{max}$  is the maximum torque;  $S_{min}$  – minimum torque;  $t_s$  – time of the beginning of vulcanization;  $t_{90}$  – optimal cure time;  $t_{max}$  is the time to reach the maximum cure rate;  $v_{max}$  – the maximum rate of vulcanization;  $f_p$  – ultimate tensile strength;  $\epsilon_p$  – elongation at break;  $B$  – tear resistance;  $E$  – elasticity by rebound;  $H$  is the hardness; ODS – relative residual deformation at 25% compression;  $\Delta m$ ,  $\Delta f_p$ ,  $\Delta \epsilon_p$  – relative change of the index after aging of vulcanizate in an aggressive environment;  $\Delta H$  – the difference of hardness of rubber after and before aging

На рисунке приведены реометрические кривые, снятые для различных вариантов резиновой смеси на реометре MDR 3000 при температуре 150 °С. В таблице представлены реометрические свойства, следующие из рисунка.

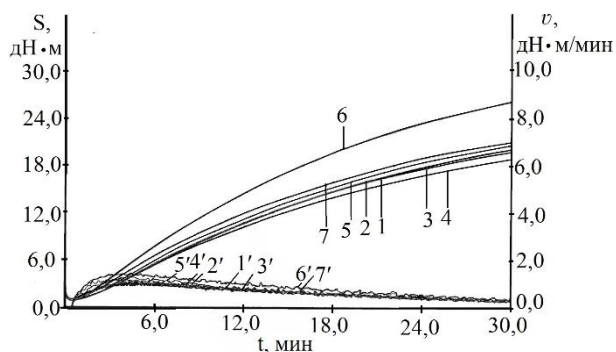


Рис. Реометрические кривые резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов): 1-7 – крутящий момент; 1'-7' – скорость вулканизации

Fig. Rheometric curves of a rubber mixture (curves numbers correspond to the variant numbers): 1-7 – the twisting moment; 1'-7' is the vulcanization rate

Из данных таблицы следует, что введение сэвиленов в резиновую смесь приводит к изменению ее реометрических свойств. По сравнению с базовым вариантом, для вариантов 2-7 резиновой смеси наблюдается увеличение минимального крутящего момента и уменьшение времен начала и оптимума вулканизации. Наибольшей величиной максимального крутящего момента характеризуется вариант 6 резиновой смеси, содержащий 5,0 мас. ч. сэвилена 11808-340. Увеличение содержания сэвиленов приводит к незначительному росту времени достижения максимальной скорости вулканизации и самой максимальной скорости вулканизации резиновой смеси. Исключением является вариант 6 резиновой смеси, содержащий 5,0 мас. ч. сэвилена 11808-340, для которого максимальная скорость вулканизации больше, чем для варианта 7 резиновой смеси, содержащего 10,0 мас. ч. сэвилена 11808-340.

В таблице также представлены физико-механические свойства вулканизатов для различных вариантов резиновой смеси. Как видно, с повышением содержания сэвиленов в резиновой смеси наблюдается повышение величин условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру и относительной остаточной деформации сжатия. Это происходит за счет того, что эти сополимеры хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными каучуками, образуя координационные связи с молекулами каучуков, что способствует повышению прочностных свойств резины. Величины эластичности по отскоку и

твердости незначительно отличаются для вулканизатов всех вариантов резиновой смеси. Вулканизаты вариантов 6 и 7 резиновой смеси обладают максимальными значениями условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве за счет большего содержания винилацетата в сэвилене 11808-340 по сравнению с другими сэвиленами.

В дальнейшем исследовались эксплуатационные свойства резины путем определения степени набухания и изменения физико-механических свойств вулканизатов в углеводородных средах – СЖР-1 и смеси изооктан + толуол. Из данных таблицы следует, что вулканизаты вариантов резиновой смеси, содержащих 5,0 мас. ч. сэвиленов, обладают малыми величинами степени набухания в СЖР-1 и достаточно большими величинами степени набухания в смеси изооктан + толуол. Причем с увеличением содержания сэвиленов наблюдается возрастание степени набухания вулканизатов в СЖР-1 и смеси изооктан + толуол. Введение сэвиленов в резиновую смесь в количестве 5 мас. ч. приводит к меньшему изменению физико-механических свойств вулканизатов по сравнению с изменениями свойств вулканизата базового варианта резиновой смеси после их выдержки в СЖР-1. Однако при увеличении содержания сэвиленов в резиновой смеси до 10,0 мас. ч. наблюдается уменьшение физико-механических свойств вулканизатов в СЖР-1 и смеси изооктан + толуол за счет возрастания влияния показателя текучести сэвиленов на свойства вулканизатов. Таким образом, наименьшими величинами степени набухания вулканизатов в СЖР-1, смеси изооктан + толуол и изменениями физико-механических свойств обладает вулканизат варианта 6 резиновой смеси, содержащий 5,0 мас. ч. сэвилена 11808-340.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что сэвилены оказывают влияние на вулканизационные характеристики резиновой смеси, физико-механические свойства и термоагрессивостойкость вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-2645. Лучшими свойствами обладает резиновая смесь, содержащая 5,0 мас. ч. сэвилена 11808-340, которая может быть рекомендована для изготовления термоагрессивостойких резинотехнических изделий для нефтегазодобывающей промышленности.

*Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Гришин Б.С.** Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч.1. Казань: КГТУ. 2010. 506 с.
2. **Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф.** Каучук и резина. Наука и технологии. Долгопрудный: Изд. Дом Интеллект. 2011. 768 с.
3. **Дик Дж.С.** Технология резины: рецептуростроение и испытание. СПб: Изд-во Нот. 2010. 620 с.
4. **Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Петров А.Е., Петрова Н.П., Петрова Н.Н., Верхунов С.М.** Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 1. Вухтазин РВ/г-с. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 19. № 2. С. 79-86.
5. **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, оксанола и фактис. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 19. № 3. С. 75-82.
6. **Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Петров А.Е., Петрова Н.П., Петрова Н.Н., Верхунов С.М.** Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 3. Новантокс 8 ПФДА. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 21. № 9. С. 22-28.
7. **Спирidonov И.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.** Влияние функциональных ингредиентов на технологические свойства резиновых смесей для уплотнительных элементов. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 51. № 7. С. 132-136.
8. **Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.** Морозостойкая резина на основе бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 60-64. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5474.
9. **Спирidonov 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/tcct.20176010.5486.
10. **Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М., Останина Е.И., Григоров И.Г., Стоянов О.В.** Влияние содержания винилацетатных звеньев в этилен-винилацетатном сополимере на свойства древесно-полимерных композитов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 15. № 14. С. 150-153.
11. **Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М., Останина Е.И., Григоров И.Г., Стоянов О.В.** Влияние содержания севилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 15. № 17. С. 92-95.
12. **Аблеев Р.И., Баранец И.В., Курлянд С.К., Забелина А.Н., Рамш А.С., Килин С.А., Сиротинкин Н.В.** Влияние сополимера этилена и винилацетата на формирование структурно-технологических свойств олефиновых термоэластопластов. *Каучук и резина.* 2016. № 5. С. 12-17.
13. **Минь Тхи Тхао, Спиридонова Р.Р., Доан Тхи Тху Лоан, Шереметьева А.В., Кочнев А.М.** Повышение совместимости в смеси полиэтилена низкой плотности с полиамидом-6. *Бутлеров. сообщ.* 2013. Т. 36. № 10. С. 146-149.
14. **Ней Зо Лин, Илатовский Д.А., Борисова В.С., Осипчик В.С., Кравченко Т.П.** Изучение свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2015. Т. 29. № 10. С. 41-43.
15. **Степанов Г.В., Навроцкий В.А., Гайдадин А.Н., Ермолин А.С.** Термопластичные эластомеры на основе

## REFERENCES

1. **Grishin B.S.** Rubber industry materials (information-analytical database). P. 1. Kazan: KGTU. 2010. 506 p. (in Russian).
2. **Mark J., Erman B., Eyrich F.** Caoutchouc and rubber. Science and Technology. Dolgoprudny: Izd. Dom Intellect. 2011. 768 p. (in Russian).
3. **Dik J.S.** Technology of rubber: prescription and testing. SPb: Izd-vo Not. 2010. 620 p. (in Russian).
4. **Kol'tsov N.I., Ushmarin N.F., Petrov A.E., Petrova N.P., Petrova N.N., Verkhunov S.M.** Investigation of the influence of technological additives on the properties of rubbers based on BNK of a new generation. Part 1. Vukhtazin RV/g-s. *Butlerov Soobshch.* 2010. V. 19. N 2. P. 79-86 (in Russian).
5. **Kol'tsov N.I., Ushmarin N.F., Rogozhina L.G., Issakova S.A., Yarutkina A.V., Plekhanova A.Yu., Kuzmin M.V.** Investigation of the influence of technological additives on the properties of rubbers based on BNK of a new generation. Part 2. Elastid, oxanoly and factus. *Butlerov Soobshch.* 2010. V. 19. N 3. P. 75-82 (in Russian).
6. **Kol'tsov N.I., Ushmarin N.F., Petrov A.E., Petrova N.P., Petrova N.N., Verkhunov S.M.** Investigation of the influence of technological additives on the properties of rubbers based on BNK of a new generation. Part 3. Novantox 8 PFDA. *Butlerov Soobshch.* 2010. V. 21. N 9. P. 22-28 (in Russian).
7. **Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Egorov E.N., Kol'tsov N.I.** Effect of functional ingredients on the technological properties of rubber compounds for sealing elements. *Butlerov Soobshch.* 2017. V. 51. N 7. P. 132-136 (in Russian).
8. **Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I.** Frost-resistant rubber based on butadiene-nitrile and hydriene rubbers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 60-64 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017608.5474.
9. **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. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 53-57 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20176010.5486.
10. **Shkuro A.Ye., Glukhikh V.V., Mukhin N.M., Ostanina E.I., Grigorov I.G., Stoyanov O.V.** Effect of the content of vinyl acetate units in the ethylene-vinyl acetate copolymer on the properties of wood-polymer composites. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2012. V. 15. N 14. P. 150-153 (in Russian).
11. **Shkuro A.E., Glukhikh V.V., Mukhin N.M., Ostanina E.I., Grigorov I.G., Stoyanov O.V.** Influence of the content of sevilene in polymer matrix on the properties of wood-polymer composites. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2012. V. 15. N 17. P. 92-95 (in Russian).
12. **Ableev R.I., Baranets I.V., Kurlyand S.K., Zabelina A.N., Ramsh A.S., Kilin S.A., Sirotinkin N.V.** Influence of ethylene-vinyl acetate copolymer on the formation of structural-technological properties of olefinic thermoplastic elastomers. *Kauchuk i rezina.* 2016. N 5. P. 12-17 (in Russian).
13. **Min' Tkhi Tkhao, Spiridonova R.R., Doan Tkhi Tkhu Loan, Sheremet'yeva A.V., Kochnev A.M.** Increasing in compatibility in a mixture of low density polyethylene with polyamide-6. *Butlerov Soobshch.* 2013. V. 36. N 10. P. 146-149 (in Russian).
14. **Ney Zo Lin, Ilatovskiy D.A., Borisova V.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P.** Study of properties of highly filled polyolefin compositions. *Usp. v Khimii i Khim. Tekhnologii.*

- сополимера этилена с винилацетатом. *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та*. 2015. № 4. С. 101-106.
16. **Баулин А.А., Каландин А.В., Кудрявцева Н.А.** Повышение стойкости к растрескиванию композиции полиэтилена низкого давления. *Пласт. массы*. 2015. № 9-10. С. 21-25.
  17. **Мишак В.Д., Семиног В.В., Остапюк С.М., Грищенко В.К., Лебедев С.В.** Влияние добавок сополимера этилена с винилацетатом на физико-механические свойства композиций на основе вторичного полиэтилена и дисперсной резиновой крошки. *Полимер. журн.* 2007. Т. 29. № 4. С. 320-327.
  18. **Грайф Р.М., Лихтарович Н.И., Бочкарева Л.Н.** Резиновая смесь. Патент 2200742 RU. Оpubл. 20.03.2003.
  19. **Кузнецова Н.А., Кострыкина Г.И.** Структура и свойства композиций на основе сэвилена и сетчатого эластомерного наполнителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 79-82.
  20. **Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Сабиров Р.К., Баранец И.В., Каримова А.Р., Шишкина А.А.** Совмещающие добавки для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в термопластичных вулканизатах на основе каучуков различной полярности и полипропилена. *Каучук и резина*. 2017. Т. 76. № 4. С. 224-229.
  21. **Jinu J.G., Anil K.B.** Influence of Matrix Polarity on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate – Carbon Nanofiller Nanocomposites. *Nanosc. Res. Lett.* 2009. V. 4. N 7. P. 655-664. DOI: 10.1007/s11671-009-9296-8.
  22. **Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н., Меркулова Т.А.** Модификация резин на основе бутадиен-нитрильного каучука сополимером этилена с винилацетатом. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Сб. тр. участ. XXI науч.-практ. конф. М.: 2016. С. 71-72.
  23. **Ушмарин Н.Ф., Пелипенко Д.В., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.** Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Сб. тр. участ. XXII науч.-практ. конф. М.: 2017. С. 132-133.
  2015. V. 29. N 10. P. 41-43 (in Russian).
  15. **Stepanov G.V., Navrotskiy V.A., Gaydadin A.N., Ermolin A.S.** Thermoplastic elastomers based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *Izv. Volgograd. Gos. Tekhn. Un-ta*. 2015. N 4. P. 101-106 (in Russian).
  16. **Baulin A.A., Kalandin A.V., Kudryavtseva N.A.** Increasing in resistance to cracking of low pressure polyethylene composition. *Plast. massy*. 2015. N 9-10. P. 21-25 (in Russian).
  17. **Mishak V.D., Seminog V.V., Ostapyuk S.M., Grishchenko V.K., Lebedev S.V.** Influence of additives of ethylene-vinyl acetate copolymer on the physical and mechanical properties of composites based on secondary polyethylene and dispersed rubber crumbs. *Polimer. Zhurn.* 2007. V. 29. N 4. P. 320-327 (in Russian).
  18. **Graif R.M., Likhtarovich N.I., Bochkareva L.N.** Rubber mixture. RF Patent N 2200742. Opubl. 20.03.2003 (in Russian).
  19. **Kuznetsova N.A., Kostrykina G.I.** Structure and properties of compositions based on sevilene and reticulated elastomeric filler. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V.50. N 4. P. 79-82 (in Russian).
  20. **Panfilova O.A., Vol'fson S.I., Okhotina N.A., Sabirov R.K., Baranets I.V., Karimova A.R., Shishkina A.A.** Combining additives to increase the interaction at the interface in thermoplastic vulcanizates based on rubbers of different polarity and polypropylene. *Kauchuk i Rezina*. 2017. V. 76. N 4. P. 224-229 (in Russian)
  21. **Jinu J.G., Anil K.B.** Influence of Matrix Polarity on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate – Carbon Nanofiller Nanocomposites. *Nanosc. Res. Lett.* 2009. V. 4. N 7. P. 655-664. DOI: 10.1007/s11671-009-9296-8.
  22. **Syaiyleva M.V., Bukanov A.M., Zvezdenkov K.A., Voloshin V.N., Merkulova T.A.** Modification of rubbers based on butadiene-nitrile rubber with ethylene copolymer with vinyl acetate. Rubber industry: raw materials, materials, technologies: collection of works participants of the XXI scientific and practical conference. M.: 2016. P. 71-72 (in Russian).
  23. **Ushmarin N.F., Pelipenko D.V., Sandalov S.I., Egorov E.N., Kol'tsov N.I.** Development and study of oil-rubber rubber properties. Rubber industry: raw materials, materials, technologies: collection of works participants in the XXII scientific and practical conference. M.: 2017. P. 132-133 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.01.2018  
Принята к опубликованию 18.07.2018

Received 17.01.2018  
Accepted 18.07.2018