

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВЫХ ШУНГИТОВ НА СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ РЕЗИН**Н.Ф. Ушмарин, Е.Г. Ефимовский, Н.Н. Петрова, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов**

Николай Филиппович Ушмарин, Нина Николаевна Петрова, Сергей Иванович Сандалов
Акционерное общество "Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева", ул. Социалистическая, 1, Чебоксары, Российская Федерация, 428006
E-mail: ushmarin@mail.ru, rtilab.charaew@mail.ru, sandalov-1963@yandex.ru

Николай Иванович Кольцов *, Егор Геннадьевич Ефимовский
Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: koltsovni@mail.ru *, georgijj@inbox.ru

В статье исследованы две резиновые смеси: резина 7НО-68-1СК на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН с хлоропреновым каучуком неопрен W и резина 81-453 на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН, бутадиенового каучука СКД, бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30 АРК и сэвилена 11808-340. Целью исследования являлось повышение физико-механических и эксплуатационных свойств обеих резиновых смесей за счет использования в их составе тонко-молотых порошковых шунгитов Таурит ТС-Д, ПШ-5 и ПШ-20. Для оценки кинетики вулканизации резиновых смесей определяли: минимальный и максимальный крутящие моменты; времена начала, оптимума, достижения максимальной скорости вулканизации и максимальную скорость вулканизации. Для оценки физико-механических свойств определяли: условную прочность при растяжении; относительное удлинение при разрыве; твёрдость и относительную остаточную деформацию после сжатия. Для оценки эксплуатационных свойств резин определяли изменения: условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы после выдержки вулканизатов в стандартной жидкости СЖР-1, смеси изооктан+толуол, а также в бензине и индустриальном масле И-20А. Показано, что для резиновой смеси 7-НО-68-1СК частичная замена техуглерода П 803 на шунгит ПШ-5 в количестве 15 мас. ч. приводит к улучшению реометрических показателей, физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов. Для резиновой смеси 81-453 частичная замена росила 175 на шунгит ПШ-5 также позволяет улучшить реометрические свойства и повысить физико-механические и эксплуатационные показатели.

Ключевые слова: резиновые смеси, вулканизаты, порошковые шунгиты, реометрические и физико-механические свойства, маслобензостойкие резинотехнические изделия

THE INFLUENCE OF POWDER SHUNGYTES ON PROPERTIES OF OIL-AND BENZO RESISTANT RUBBERS

N.F. Ushmarin, E.G. Efimovskii, N.N. Petrova, S.I. Sandalov, N.I. Kol'tsov

Nikolay F. Ushmarin, Nina N. Petrova, Sergei I. Sandalov

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

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

Nikolay I. Kol'tsov *, Egor G. Efimovskii

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru *, georgijj@inbox.ru

In the article two rubber mixtures are studied: rubber 7NO-68-ISK based on a combination of butadiene-nitrile caoutchouc BNKS-18AMN with chloroprene caoutchouc neoprene W and rubber 81-453 based on a combination of butadiene-nitrile caoutchouc BNKS-40AMN, butadiene caoutchouc SKD, butadiene-methylstyrene caoutchouc SKMS-30 ARK and sevilene 11808-340. The purpose of the study was to improve the physical-mechanical and operational properties of both rubber mixtures by using fine powdered schungites Taurit TS-D, Psh-5 and PSH-20 in their composition. To assess the kinetics of vulcanization of rubber mixtures, the following were determined: the minimum and maximum torques; start time, optimum time, time achieving maximum vulcanization rate and maximum of vulcanization rate. To assess the physical-mechanical properties, we determined: the conditional tensile strength; elongation at break; hardness and relative residual deformation after compression. To evaluate the performance properties of rubbers, the following was determined: the change in the relative tensile strength; change in elongation at break and change in mass after aging of vulcanizates in a standard liquid SZHR-1, isooc-tane + toluene mixture, as well as in gasoline and industrial oil I-20A. It is shown that for the rubber mixture 7-NO-68-ISK a partial replacement of carbon blacks P 803 on the schungite PSH-5 in an amount of 15 parts by weight leads to an improvement in the rheometric parameters, physico-mechanical and operational properties of vulcanizates. For the rubber mixture 81-453, partial replacement of the persil 175 on schungite PSH-5 also allows improving the rheometric properties and increasing the physico-mechanical and operational parameters.

Key words: rubber mixtures, vulcanizates, powder schungites, rheometric and physical-mechanical properties, oil-and benzo resistant

Для цитирования:

Ушмарин Н.Ф., Ефимовский Е.Г., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние порошковых шунгитов на свойства маслобензостойких резин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 54–60

For citation:

Ushmarin N.F., Efimovskii E.G., Petrova N.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. The influence of powder shungytes on properties of oil-and benzo resistant rubbers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 54–60

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) характеризуются маслобензостойкостью и недостаточно высокими физико-механическими свойствами. В работах [1-17] исследовалась возможность повышения эксплуатационных свойств резин на основе БНК путем введения в их состав различных технологических добавок и функциональных ингредиентов. Наряду с технологическими добавками и функциональными ингредиентами, в состав резин для улучшения их физико-механических свойств и снижения

стоимости вводятся минеральные наполнители. Традиционными минеральными наполнителями резиновых смесей являются каолин, мел, тальк и кремнекислоты. В последние годы возрос интерес к применению мелкодисперсных форм шунгита (карелитов, тауритов и др.) в качестве наполнителей резиновых смесей [18-20]. Введение этих наполнителей в состав резиновых смесей позволяет направленно влиять на эксплуатационные свойства резин. В связи с этим, в данной работе исследовано влияние тонкомолотых порошков шунгита (ПШ) на свойства маслобензостойких резиновых смесей 7НО-68-1СК и 81-453.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 при температуре валков в пределах 60-70 °С при продолжительности цикла смешения 30 мин. Резиновая смесь 7НО-68-1СК готовилась на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН с хлоропреновым каучуком неопрен W при соотношении 50:50 масс. ч. Резиновая смесь 81-453 готовилась на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН, бутадиенового каучука СКД, бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30 АРК и сэвилена 11808-340 при соотношении 80:5:10:5 масс. ч. Для повышения физико-механических свойств в исследуемые резиновые смеси вводили тонкомолотые порошковые шунгиты марок: Таурит ТС-Д (фракция 20 мкм) производства ТОО "ГРК «Коксу»", Казахстан (ТУ 2169-032-5481661-2006); ПШ-5 (фракция 5 мкм) и ПШ-20 (фракция 20 мкм) производства ООО «Карельская инвестиционная компания «РБК» (ТУ 2169-001-77441524-2016). Для обеих резиновых смесей исследовались реометрические свойства по ГОСТ 12535-84. Резиновые смеси вулканизовали при 150 °С в течение 30 мин в двухэтажном электрическом прессе марки ВП 400-2Э. Для вулканизатов по стандартным методикам определялись: физико-механические свойства (ГОСТ 270-75), твердость по ШОРу А (ГОСТ 263-75), стойкость к термическому старению (ГОСТ 9.029-74) и действию агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены варианты 1-6 резиновой смеси 7НО-68-1СК, в которых проведена частичная замена технического углерода П 803 на различные марки шунгита: Таурит ТС-Д, ПШ-5 и ПШ-20. Здесь же приведены результаты исследования реометрических свойств резиновой смеси, а также физико-механических и эксплуатационных показателей вулканизатов. Базовым являлся вариант 1, содержащий 75 масс. ч. технического углерода П 803. В вариантах 2-6 резиновой смеси проводилась частичная замена технического углерода П 803 на Таурит ТС-Д, ПШ-5 и ПШ-20 в количествах от 15 до 25 масс. ч. на 100 масс. ч. каучуков.

Реометрические кривые, снятые на реометре MDR-3000 при температуре 160 °С в течение 30 мин, приведены на рис. 1.

Таблица 1

Варианты и свойства резиновой смеси 7НО-68-1СК и вулканизатов

Table 1. Variants and properties of rubber mixture 7NO-68-1SK and vulcanizates

| Ингредиенты, показатели | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ТУ П 803 | 75 | 50 | 50 | 50 | 60 | 60 |
| Таурит ТС-Д | | 25 | | | | |
| ПШ-5 | | | 25 | | - | 15 |
| ПШ-20 | | | | 25 | 15 | - |
| Реометрические свойства резиновой смеси при 160 °С | | | | | | |
| S_{max} , дН.м | 11,42 | 9,49 | 10,56 | 9,93 | 12,25 | 13,09 |
| S_{min} , дН.м | 0,93 | 0,68 | 0,91 | 0,86 | 1,33 | 1,38 |
| t_s , мин | 6,93 | 7,53 | 5,44 | 5,73 | 5,52 | 7,21 |
| t_{90} , мин | 14,57 | 15,41 | 11,90 | 12,33 | 14,16 | 14,09 |
| t_{max} , мин | 7,40 | 8,04 | 5,92 | 6,20 | 6,42 | 7,85 |
| v_{max} , дН.м/мин | 4,2 | 3,6 | 4,2 | 4,0 | 2,4 | 4,8 |
| Свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С×30 мин) | | | | | | |
| f_p , МПа | 9,5 | 7,4 | 8,5 | 7,7 | 8,8 | 9,9 |
| ϵ_p , % | 320 | 450 | 350 | 400 | 370 | 410 |
| H, ед. Шор А | 59 | 55 | 54 | 53 | 55 | 56 |
| ОДС (100 °С×24 ч), % | 37,1 | 38 | 32,8 | 33,9 | 37,7 | 36,9 |
| Изменение свойств вулканизатов после старения (100 °С×72 ч) | | | | | | |
| Δf_p , % | +10,3 | +1,3 | +10,1 | +18,7 | +11,1 | +13,3 |
| $\Delta \epsilon_p$, % | -26,4 | -38,0 | -33,3 | -30,3 | -33,9 | -24,9 |
| Δm , %, СЖР-1 (100 °С×24 ч) | -2,2 | -1,7 | -0,6 | -1,5 | -1,6 | -1,1 |
| Δm , %, изооктан+ толуол (23 °С×24 ч) | 49,5 | 51,1 | 49,4 | 49,1 | 45,6 | 43,7 |

Примечание: S_{min} – минимальный крутящий момент; S_{max} – максимальный 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; H – твердость; ОДС – относительная остаточная деформация при 25% сжатии; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm – относительное изменение показателя; ΔH – разность твердостей резины после и до старения
Note: S_{min} is the minimum torque; S_{max} - maximum torque; t_s is the start time of vulcanization; t_{90} is the optimal cure time; t_{max} - time to reach maximum cure rate; v_{max} - the maximum rate of vulcanization; f_p - conditional tensile strength; ϵ_p is the relative elongation at break; H - hardness; ODS- relative residual strain at 25% compression; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm is the relative change in the index; ΔH - the difference between the hardness of rubber after and before aging

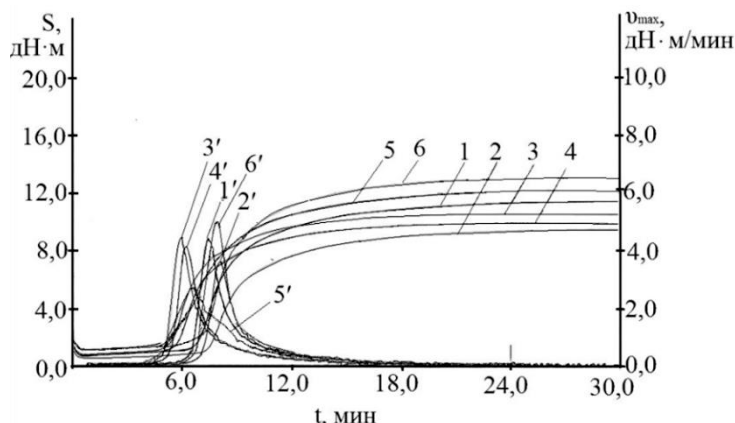


Рис. 1. Кинетические кривые вулканизации резиновой смеси 7-НО-68-1СК (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 1): 1-6 - крутящий момент; 1'-6' - скорость вулканизации

Fig. 1. Kinetic curves of vulcanization of rubber mixture 7-NO-68-1SK (numbers of curves correspond to the numbers of variants of Table 1): 1-6 - the twisting moment; 1'-6' is the vulcanization rate

Из приведенных кривых следует, что при увеличении содержания шунгитов от 15 до 25 масс. ч. наблюдается уменьшение максимального и минимального крутящих моментов, а также оптимального времени вулканизации и времени достижения максимальной скорости вулканизации. При этом увеличение содержания ПШ-5 приводит к уменьшению времени начала вулканизации и скорости вулканизации, а увеличение содержания ПШ-20 приводит к возрастанию времени начала вулканизации и скорости вулканизации. Варианты резиновой смеси, содержащие шунгиты ПШ-5 и ПШ-20, по сравнению с вариантом, содержащим шунгит марки Таурит ТС-Д, обладают большими величинами обоих крутящих моментов и меньшими значениями времени начала, оптимума и достижения максимальной скорости вулканизации. Очевидно, эффективность использования шунгита ПШ-5 по сравнению с шунгитами марок ТС-Д и ПШ-20 связана с меньшим размером его частиц (5 мкм). Полученные результаты показывают, что для резиновой смеси 7НО-68-1СК целесообразна частичная замена техуглерода П 803 на шунгит ПШ-5 в количестве 15 масс. ч.

Как видно из данных табл. 1, частичная замена технического углерода ТУ П 803 на шунгиты приводит к снижению условной прочности при растяжении, твердости, относительной остаточной деформации при сжатии вулканизатов и повышению их относительного удлинения при разрыве. Вулканизат варианта 3 не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к РТИ на основе резиновой смеси 7НО-68-1СК. Поэтому для данной резиновой смеси рекомендуется частичная

замена технического углерода ТУ П 803 на шунгит ПШ-5. В табл. 1 также приведены данные по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения вулканизатов резиновой смеси 7НО-68-1СК после 3 сут теплового воздействия воздуха, а также возрастанию их относительной массы после 1 сут выдержки в стандартной жидкости СЖР-1 и смеси изооктан+толуол. Как видно, замена технического углерода ТУ П 803 на шунгиты приводит к незначительному уменьшению деформационно-прочностных свойств вулканизатов и их набуханию в стандартной СЖР-1 и смеси изооктан+толуол. Из полученных результатов следует, что для данной резиновой смеси целесообразна частичная замена техуглерода П 803 на шунгит ПШ-5 в количестве 15 масс. ч.

Таблица 2

Варианты и свойства резиновой смеси 81-453 и вулканизатов

Table 2. Variants and properties of rubber mixture 81-453 and vulcanizates

| Ингредиенты, показатели | Варианты (мас.ч.) | | |
|---|-------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Росил 175 | 10 | - | 5 |
| ПШ-5 | - | 10 | 5 |
| Реометрические свойства резиновой смеси при 150 °С | | | |
| S _{max} , дН·м | 8,89 | 15,81 | 10,20 |
| S _{min} , дН·м | 4,27 | 1,99 | 3,33 |
| t _s , мин | 1,14 | 3,15 | 5,68 |
| t ₉₀ , мин | 27,47 | 13,55 | 22,81 |
| t _{max} , мин | 0,52 | 3,96 | 9,16 |
| v _{max} , дН·м/мин | 0,9 | 2,4 | 0,5 |
| Свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С×30 мин) | | | |
| f _p , МПа | 13,4 | 15,4 | 14,4 |
| ε _p , % | 670 | 390 | 480 |
| H, ед. Шор А | 70 | 75 | 68 |
| Изменение свойств вулканизатов после старения (100 °С×72 ч) | | | |
| Δf _p , % | -27,4 | -2,5 | -14,7 |
| Δε _p , % | -22,3 | -7,5 | -21,2 |
| Δm, %, бензин (23 °С×24 ч) | 24,5 | 19,8 | 17,1 |
| Δm, %, И-20А, (100 °С×24 ч) | 4,6 | 11,7 | 6,6 |

В дальнейшем исследовалась резиновая смесь 81-453, в которой проводилась частичная и полная замена росила 175 на шунгит ПШ-5 (табл. 2).

На рис. 2 приведены реометрические кривые резиновой смеси 81-453, снятые при температуре 150 °С в течение 30 мин.

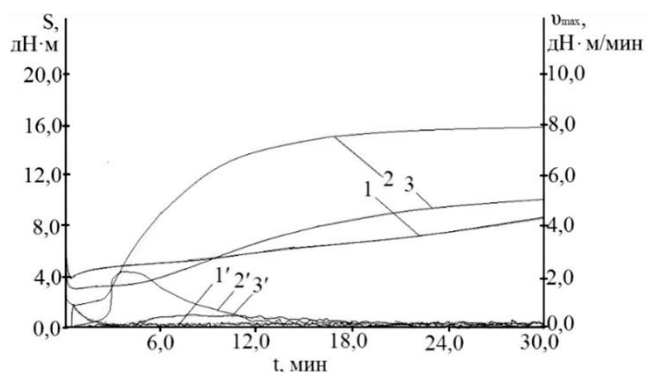


Рис. 2. Кинетические кривые вулканизации резиновой смеси 81-453 (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 2): 1-3 - крутящий момент; 1'-3' - скорость вулканизации
Fig. 2. Kinetic curves of vulcanization of rubber mixture 81-453 (numbers of curves correspond to the numbers of variants of Table 2): 1-3 - the twisting moment; 1'-3' is the vulcanization rate

Из рис. 2 следует, что для данной резиновой смеси шунгит ПШ-5 оказывает значительное влияние на кинетику ее вулканизации. Увеличение содержания шунгита ПШ-5 взамен росила 175 приводит к росту максимального крутящего момента и скорости вулканизации. При этом минимальный крутящий момент, время начала, оптимума и достижения максимальной скорости вулканизации уменьшаются. Результаты, следующие из реометрических свойств резиновой смеси 81-453 при замене росила 175 на шунгит ПШ-5, подтверждают известные данные о том, что смеси, содержащие кремнекислоту (росил 175), характеризуются повышенной вязкостью, которая обусловлена флокуляцией частиц кремнекислоты, имеющей полярную поверхность, и пониженной скоростью вулканизации вследствие адсорбции компонентов вулканизирующей группы на этой поверхности. О протекании флокуляции частиц росила 175 свидетельствует наличие максимума на зависимостях скорости вулканизации резиновой смеси, см. рис. 2. Замена росила-175 на шунгит ПШ-5 позволила уменьшить этот эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

В табл. 2 приведены физико-механические свойства вулканизатов резиновой смеси 81-453. Как видно, увеличение содержания шунгита ПШ-5 в резиновой смеси приводит к росту условной прочности при растяжении и твердости вулканизатов. При этом относительное удлинение при разрыве уменьшается. Вулканизат варианта 2 не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к РТИ на основе резиновой смеси 81-453. Поэтому для данной резиновой смеси рекомендуется частичная замена росила 175 на шунгит ПШ-5.

В табл. 2 также приведены данные по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения вулканизатов резиновой смеси 81-453 после 3 сут теплового воздействия воздуха, а также изменению их относительной массы после 1 сут выдержки в бензине и промышленном масле И-20А. Как видно, замена росила на шунгит ПШ-5 приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств вулканизатов и уменьшению их набухания в бензине. Однако в промышленном масле И-20А полная замена росила 175 на шунгит ПШ-5 приводит к повышению относительной массы вулканизатов. Поэтому для данной резиновой смеси целесообразна только частичная замена росила 175 на шунгит ПШ-5.

ВЫВОДЫ

Из проведенных исследований следует, что резиновые смеси 7НО-68-1СК и 81-453 на основе комбинаций каучука БНКС-18АМН с неопреном и каучука БНКС-40АМН с каучуками СКД, СКМС-30 АРК и сэвиленом 11808-340 обладают улучшенными реометрическими свойствами и повышенными физико-механическими показателями при частичной замене соответственно теуглерода П 803 и росила 175 на шунгит ПШ-5. Эти резиновые смеси, содержащие в установленных количествах шунгит ПШ-5, могут быть рекомендованы для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий с повышенными эксплуатационными свойствами.

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.

REFERENCES

1. 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. Soobsh.* 2010. V. 19. N 2. P. 79-86 (in Russian).

2. 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, оксанолы и фактис. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 19. № 3. С. 75-82.
3. 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.
4. 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 4. Порошковые стабилизаторы на основе новантокса 8 ПФДА. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 22. № 10. С. 42-50.
5. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Петрова Н.П., Васильева Ю.В., Яруткина А.В., Петрова Н.Н., Плеханова А.Ю., Кузьмин М.В. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 5. Антипирены на основе комбинаций трихлорэтилфосфата. *Бутлеров. сообщ.* 2012. Т. 29. № 2. С. 62-68.
6. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков на свойства резины для уплотнительных элементов. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 50. № 4. С. 45-49.
7. Спиридонов 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. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 53-57.
9. Ефимовский Е.Г., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Влияние полых микросфер на физико-механические показатели резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. V Всерос. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». 25–28 октября 2017. Уфа. С. 53-54.
10. 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.
11. Илларионова М.С., Ушмарин Н.Ф., Капитонова М.С., Кольцов Н.И. Влияние антиоксидантов на свойства резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 51. № 7. С. 126-131.
12. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смесей для уплотнительных элементов. *Бутлеров. сообщ.* 2018. Т. 53. № 1. С. 153-157.
13. Ушмарин Н.Ф., Пелипенко Д.В., Ефимов К.В., Кольцов Н.И. Влияние сополимеров этилена с винилацетатом на свойства нефтенабухающей резины. *Бутлеров. сообщ.* 2018. Т. 53. № 2. С. 134-139.
2. 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. Elastide, oxanols and factus. *Butlerov. Soobsh.* 2010. V. 19. N 3. P. 75-82 (in Russian).
3. 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. Soobsh.* 2010. V. 21. N 9. P. 22-28 (in Russian).
4. 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 4. Powder stabilizers based on Novantox 8 PFDA. *Butlerov. Soobsh.* 2010. V. 22. N 10. P. 42-50 (in Russian).
5. Kol'tsov N.I., Ushmarin N.F., Petrova N.P., Vasilyeva Yu.V., Yarutkina A.V., Petrova N.N., 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 5. Flame retardants based on combinations of trichloroethyl phosphate. *Butlerov. Soobsh.* 2012. V. 29. N 2. P. 62-68 (in Russian).
6. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Koltsov N.I. Effect of hydrogenated nitrile-butadiene rubbers on the properties of rubber for sealing elements. *Butlerov. Soobsh.* 2017. V. 50. N 4. P. 45-49 (in Russian).
7. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Egorov E.N., Koltsov N.I. Effect of functional ingredients on the technological properties of rubber mixtures for sealing elements. *Butlerov. Soobsh.* 2017. V. 51. N 7. P. 132-136 (in Russian).
8. 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).
9. Efimovskiy E.G., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. The influence of hollow microspheres on the physico-mechanical properties of rubber based on nitrile-butadiene rubber. V All-Russia. Scientific Conf. "Theoretical and experimental studies of the processes of synthesis, modification and processing of polymers." October 25–28, 2017. Ufa. P. 53-54.
10. Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Cold-resistant rubber based on butadiene-nitrile and hydriinic caoutchoucs. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 60-64 (in Russian).
11. Illarionova M.S., Ushmarin N.F., Kapitonova M.S., Kol'tsov N.I. Effect of antioxidants on the properties of rubber based on nitrile-butadiene caoutchoucs. *Butlerov. Soobsh.* 2017. V. 51. N 7. P. 126-131 (in Russian).
12. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Influence of functional ingredients on the physico-mechanical and operational properties of rubber compounds for sealing elements. *Butlerov. Soobsh.* 2018. V. 53. N 1. P. 153-157 (in Russian).
13. Ushmarin N.F., Pelipenko D.V., Efimov K.V., Kol'tsov N.I. Effect of ethylene-vinyl acetate copolymers on the properties of oil-swelling rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2018. V. 53. N 2. P. 134-139 (in Russian).

14. **Ефимовский Е.Г., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.** Влияние сополимеров этилена и винилацетата на термо-и-агрессивостойкость подошвенной резины. *Бутлеров. сообщ.* 2018. Т. 54. № 5. С. 113-119.
15. **Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Спиридонов И.С., Кольцов Н.И.** Влияние функциональных ингредиентов на технологические свойства резиновых нефтенабухающих уплотнительных элементов. *Бутлеров. сообщ.* 2018. Т. 54. № 5. С. 159-164.
16. **Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Kol'tsov N.I., Stroganov I.V., Khairullin R.Z.** 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.
17. **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. 51-57.
18. **Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.** Освоение новых шунгитовых наполнителей в производстве РТИ. *Каучук и резина.* 2008. № 4. С. 26-30.
19. **Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А.** Влияние шунгита на свойства резиновых смесей на основе СКЭПТ. *Каучук и резина.* 2010. № 1. С. 25-27.
20. **Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А., Кипрова А.В., Низамеев И.Р.** Применение шунгита в производстве неформовых резинотехнических изделий. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2010. № 6. С. 236-241.
14. **Efimovskiy E.G., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I.** Effect of ethylene and vinyl acetate copolymers on the thermal and aggressive resistance of plant rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2018. V. 54. N 5. P. 113-119 (in Russian).
15. **Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Spiridonov I.S., Kol'tsov N.I.** Influence of functional ingredients on the technological properties of rubber oil-swelling sealing elements. *Butlerov. Soobsh.* 2018. V. 54. N 5. P. 159-164 (in Russian).
16. **Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Kol'tsov N.I., Stroganov I.V., Khairullin R.Z.** 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.
17. **Spiridonov I.S., Ilarionova M.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I.** Effect of ethylene-vinyl acetate copolymers on properties of rubber based on nitrile-butadiene rubber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 51-57 (in Russian).
18. **Ushmarin N.F., Koltsov N.I.** Mastering of new shungite fillers in the rubber industry. *Kauchuk i Rezina.* 2008. N 4. P. 26-30 (in Russian).
19. **Nurmukhametova A.N., Zenitova L.A.** Influence of shungite on the properties of rubber mixtures based on EPDM. *Kauchuk i Rezina.* 2010. N 1. P. 25-27 (in Russian).
20. **Nurmukhametova A.N., Zenitova L.A., Kiprova A.V., Nizameev I.R.** Application of shungite in the production of non-molded rubber products. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2010. N 6. P. 236-241 (in Russian).

*Поступила в редакцию 02.02.2018
Принята к опубликованию 25.10.2018*

*Received 02.02.2018
Accepted 25.10.2018*