

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ ДЛЯ ГУММИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Н.Ф. Ушмарин¹, Е.Н. Егоров², С.И. Сандалов¹, Н.И. Кольцов²

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

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

²Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

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

В статье исследовано влияние полых полимерных микросфер LegaFoam 120MB, Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120 на реометрические показатели резиновой смеси, физико-механические и эксплуатационные свойства резины на основе комбинации каучуков общего назначения изопренового (СКИ-3) и бутадиен-метилстирольного (СКМС-30АРК). Наряду с каучуками, изучаемая резиновая смесь содержала: вулканизирующий агент – серу; ускоритель вулканизации – 2,2'-добензтиазолдисульфид (альтакс); активаторы вулканизации – белила цинковые, стеариновую кислоту; ускоритель пластикации – вухтазин РВ/Г-М; противостаритель – нафтам-2; замедлитель вулканизации – N-нитрозодифениламин; наполнитель – технический углерод П 803; мягчители – канифоль, нефтеполимерную смолу «СМПласт», битум нефтяной. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160. Вулканизационные параметры резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mou Tech» при 150 °С в течение 40 мин в соответствии с ASTM D2084-79. Стандартные образцы для определения физико-механических показателей вулканизовали при температуре 150 °С в течение 40 мин в вулканизационном прессе типа Р-V-100-3RT-2-PCD. Основные характеристики вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Установлено, что лучшими реометрическими показателями, наибольшими физико-механическими свойствами и наименьшими их изменениями после старения на воздухе при 100 °С и выдержки в 20%-ных растворах соляной кислоты и едкого натрия при 23 °С в течение 24 часов обладает резина, содержащая 2,0 мас. ч. микросфер LegaFoam 120MB на 100 мас. ч. каучуков. Данная резиновая смесь может быть рекомендована для обрезинивания контактирующих с агрессивными средами металлических поверхностей.

Ключевые слова: резиновая смесь для обрезинивания металлических поверхностей, полимерные микросферы, реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства

STUDY INFLUENCE OF POLYMERIC MICROSPHERES ON PROPERTIES RUBBER FOR GUMMING OF METAL SURFACES

N.F. Ushmarin¹, E.N. Egorov², S.I. Sandalov¹, N.I. Kol'tsov²

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

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

²Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russia, 428015

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

The article investigates the effect of hollow polymer microspheres LegaFoam 120MB, Expancel 920 DUT 40 and Expancel 930 DU 120 on the rheometric parameters of the rubber mixture, physical and mechanical and operational properties of rubber based on a combination of general purpose caoutchoucs of isoprene (SKI-3) and butadiene-methylstyrene (SKMS-30 ARC). Along

with caoutchoucs, the studied rubber mixture contained: vulcanizing agent - sulfur; vulcanization accelerator - 2,2'-dibenzthiazole disulfide; vulcanization activators - zinc white, stearic acid; plasticization accelerator – vukhtazin RV/G-M; antioxidant - naphtham-2; vulcanization retarder - N-nitrosodiphenylamine; filler - carbon black P 803; softeners - rosin, SMPlast oil-polymer resin, petroleum bitumen. The rubber mixture was prepared on laboratory rollers LB 320 160/160. The vulcanization parameters of the rubber compound were studied on a Mon Tech MDR 3000 Basic rheometer at 150°C for 40 min in accordance with ASTM D2084-79. Standard samples of rubber mixture for determining physical and mechanical properties were vulcanized at a temperature of 150 °C for 40 min in a P-V-100-3RT-2-PCD type vulcanizing press. The main characteristics of the vulcanizates were determined according to the standards in force in the rubber industry. It has been established that the best rheometric parameters, the greatest physical and mechanical properties and the least changes after aging in air at 100°C and exposure to 20% solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 23 °C for 24 hours has rubber containing 2.0 mass parts of microspheres LegaFoam 120MB per 100 mass parts of caoutchoucs. This rubber mixture can be recommended for rubberizing metal surfaces in contact with aggressive media.

Key words: rubber mixture for rubberizing of metal surfaces, polymeric microspheres, rheometric, physical-mechanical and operational properties

Для цитирования:

Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование влияния полимерных микросфер на свойства резины для гуммирования металлических поверхностей. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 19–25. DOI: 10.6060/rcj.2022664.3.

For citation:

Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Study influence of polymeric microspheres on properties rubber for gumbing of metal surfaces. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 19–25. DOI: 10.6060/rcj.2022664.3.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большое количество наполнителей, при введении которых в резиновую смесь можно улучшить ее технологические свойства при переработке. Одними из таких наполнителей являются микросферы [1–11]. Среди них следует выделить полые стеклянные, алюмосиликатные микросферы, а также микросферы из оксидов циркония, диоксида кремния, перлита, керамики, фенолформальдегидной и эпоксидной смол, полистирола и сополимеров стирола, акрилатов, полидиметилсилоксана и других материалов, придающих полимерам специальные свойства [12–17]. Введение полых микросфер в состав резиновых смесей позволяет повысить стойкость резин к истиранию и сопротивление раздиру, а также способствует повышению их износостойкости [18–22]. В работах [23–27] исследована возможность использования микросфер в резиновых водонабухающих уплотнительных элементах для сохранения их упруго-деформационных свойств. В [28, 29] исследовались физико-механические свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН с различными микросферами. Установлено, что микросферы МВМД-170 способствуют повышению физико-механических свойств вулканизатов. В работе [30] исследовалось влияние

корундовых НМС-L, стеклянных МС-В и гранатовых МВМД-170 микросфер на свойства резиновых смесей, предназначенных для компрессионного формования и литья под давлением. Показано, что вулканизаты обеих резиновых смесей, содержащих в установленных количествах корундовые микросферы НМС-L, характеризуются улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами и могут быть рекомендованы для изготовления термоагрессивостойких пакерующих элементов, применяемых в нефтегазодобывающей промышленности. Среди применяемых в настоящее время микросфер перспективными являются полимерные микросферы. В связи с этим нами исследовано влияние полимерных микросфер LegaFoam 120MB, Exprancel 920 DUT 40 и Exprancel 930 DU 120 на реометрические, физико-механические и эксплуатационные характеристики резиновой смеси на основе каучуков общего назначения, применяемой для защиты металлических поверхностей от воздействия агрессивных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резиновая смесь содержала комбинацию изопренового СКИ-3 и бутадиен-метилстирольного СКМС-30АРК каучуков, вулканизирующий агент (сера), ускоритель вулканизации (2,2'-дибензтиазолдисульфид), активаторы вулканизации

(белила цинковые, стеариновую кислоту), наполнитель (технический углерод П 514) и другие ингредиенты. В резиновую смесь вводились полые полимерные микросферы LegaFoam 120MB, Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120. LegaFoam 120MB представляют собой белые микросферы с желтоватым оттенком, оболочка которых состоит из внутреннего (сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом) и внешнего (сополимер этилена с винилацетатом) слоев. Внутри микросфер размером 25-35 мкм содержится изопентан. Expancel 920 DUT 40 – белые микросферы размером 10-13 мкм, содержащие изопентан, с оболочкой из сополимеров акрилонитрила и метакрилонитрила с метилметакрилатом. Expancel 930 DU 120 – белые микросферы размером 28-38 мкм, содержащие смесь изопентана с изобутаном, в состав оболочек которых входят сополимеры акрилонитрила и метакрилонитрила с метилметакрилатом.

Изготовление резиновой смеси осуществлялось путём смешения ингредиентов на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160. Реометрические показатели резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic при 150 °С. Затем резиновую смесь вулканизовали в вулканизационном 40 мин и определяли физико-механические показатели вулканизатов по действующим в резинотехнической промышленности стандартам. В дальнейшем проводились исследования изменений свойств вулканизатов после старения на воздухе при 100 °С и выдержки в 20%-ных растворах HCl и NaOH при 23 °С в течение 24 ч.

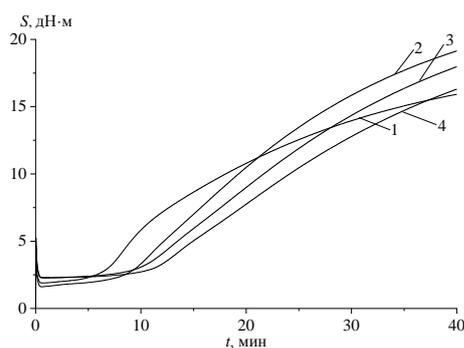


Рис. 1. Вулканизационные кривые резиновой смеси при 150 °С (номера кривых соответствуют номерам вариантов резиновой смеси)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе изучалось влияние микросфер LegaFoam 120MB на свойства резиновой смеси. Для

этого были изготовлены четыре варианта резиновой смеси, из которых первый вариант не содержал микросферы, а второй – четвертый варианты содержали микросферы LegaFoam 120 MB в количестве от 2,0 до 7,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков. На рис. 1 представлены кривые вулканизации различных вариантов резиновой смеси.

Таблица 1
Варианты и свойства резиновой смеси и вулканизатов

Микросфера, показатели	Варианты резиновой смеси			
	1	2	3	4
LegaFoam 120MB, мас. ч.	–	2,0	5,0	7,0
Реометрические свойства резиновой смеси				
S_H , дН·м	15,93	19,21	18,03	16,37
S_L , дН·м	2,18	2,22	2,93	2,92
t_s , мин	7,91	10,37	12,33	13,69
t_{90} , мин	32,30	34,02	35,03	35,44
Физико-механические свойства вулканизатов				
f_p , МПа	10,8	11,0	10,2	10,9
ϵ_p , %	440	440	420	450
H , ед. Шор А	67	68	68	66
B , кН/м	47	50	48	52
E , %	34	35	35	36
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (100 °С × 24 ч)				
Δf_p , МПа	-5,0	-4,5	-2,0	-9,2
$\Delta \epsilon_p$, %	-70,1	-64,2	-67,9	-68,9
ΔH , ед. Шор А	+8	+4	+7	+9
Изменение свойств вулканизатов в среде 20% раствора HCl (23 °С × 24 ч)				
Δf_p , МПа	-4,9	-4,5	-6,9	-4,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-5,2	-3,1	-4,8	-6,7
ΔH , ед. Шор А	+1	+1	+2	+1
Δm , %	+0,15	+0,11	+0,19	+0,16
ΔV , %	+0,24	+0,21	+0,39	+0,25
Изменение свойств вулканизатов в среде 20% раствора NaOH (23 °С × 24 ч)				
Δf_p , МПа	-2,3	-1,8	-3,9	-4,1
$\Delta \epsilon_p$, %	-2,7	-2,3	-4,8	-6,7
ΔH , ед. Шор А	+3	+1	+2	+2
Δm , %	+0,29	+0,16	+0,74	+0,36
ΔV , %	+0,50	+0,43	+0,84	+0,69

Примечание: S_H – максимальный крутящий момент; S_L – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твёрдость по Шору А; B – сопротивление раздиру; E – эластичность по отскоку; Δf_p и $\Delta \epsilon_p$ – относительные изменения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве; ΔH – изменение твёрдости; Δm и ΔV – относительные изменения массы и объема.

Реометрические показатели, определенные на основе полученных вулканизационных кривых, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, введение полимерных микросфер LegaFoam 120MB в резиновую смесь приводит к увеличению максимального и минимального крутящих моментов, времени начала и оптимального времени вулканизации. При этом разность максимального и минимального крутящих моментов достигает наибольшее значение для второго варианта резиновой смеси. Это позволяет получить вулканизат с улучшенными физико-механическими свойствами, что является важным для повышения стойкости к действию агрессивных сред гуммировочного слоя из этой резины.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что с увеличением содержания микросфер LegaFoam 120MB повышаются относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру и эластич-

ность по отскоку. Содержание микросфер практически не влияет на условную прочность при растяжении и твердость.

Наименьшими изменениями физико-механических свойств после теплового воздействия воздуха, 20%-ных растворов HCl и NaOH обладает вулканизат второго варианта резиновой смеси, содержащий 2,0 мас. ч. микросфер LegaFoam 120MB.

На втором этапе исследовалось влияние полимерных микросфер Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120 на свойства той же резины. Для этого были изготовлены 7 вариантов резиновой смеси. Первый вариант не содержал микросферы, а второй – седьмой варианты содержали микросферы Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120 в количестве от 2,0 до 7,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков. В табл. 2 приведены исследованные варианты резиновой смеси.

Таблица 2

Варианты и свойства резиновой смеси и вулканизатов

Микросферы, показатели	Варианты резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Expancel 920 DUT 40, мас. ч.	–	2,0	5,0	7,0	–	–	–
Expancel 930 DU 120, мас. ч.	–	–	–	–	2,0	5,0	7,0
Реометрические свойства резиновой смеси							
S_H , дН·м	17,31	16,49	20,24	23,47	14,59	14,60	14,69
S_L , дН·м	2,16	2,44	2,75	2,85	2,34	2,43	2,47
t_s , мин	11,10	12,16	14,53	17,98	13,89	13,83	13,00
t_{90} , мин	34,12	34,66	36,74	38,75	35,23	36,29	34,92
Физико-механические свойства вулканизатов							
f_p , МПа	8,9	9,4	9,3	9,0	10,6	10,0	10,0
ϵ_p , %	490	340	400	460	490	420	400
H , ед. Шор А	67	70	68	69	69	70	70
B , кН/м	48	57	47	50	61	57	49
E , %	30	30	32	32	32	32	32
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (100 °С × 24 ч)							
Δf_p , МПа	0	-3,0	-3,8	-3,1	-4,5	-6,7	-6,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-75	-59	-73	-84	-64	-73	-80
ΔH , ед. Шор А	+9	+5	+12	+12	+8	+7	+8
Изменение физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси в среде 20% раствора HCl (23 °С × 24 ч)							
Δf_p , МПа	-1	-3,2	-4,0	-3,6	-4,3	-5,9	-6,0
$\Delta \epsilon_p$, %	-5,3	-4,1	-4,7	-5,2	-6,3	-6,7	-6,5
ΔH , ед. Шор А	+2	+2	+3	+4	+3	+4	+5
Δm , %	+0,35	+0,35	+0,39	+0,51	+0,36	+0,42	+0,78
ΔV , %	+0,58	+0,69	+0,90	+1,4	+0,49	+1,3	+0,73
Изменение физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси в среде 20% раствора NaOH (23 °С × 24 ч)							
Δf_p , МПа	-2,8	-2,0	-5,9	-4,7	-3,1	-4,3	-5,1
$\Delta \epsilon_p$, %	-2,5	-2,9	-4,8	-6,7	-3,1	-5,2	-5,0
ΔH , ед. Шор А	+3	+2	+4	+3	+2	+4	+4
Δm , %	+0,35	+0,35	+0,39	+0,51	+0,38	+0,42	+0,78
ΔV , %	+0,58	+0,69	+0,90	+1,4	+0,49	+1,3	+0,82

На рис. 2 приведены кривые вулканизации различных вариантов резиновой смеси при 150 °С.

В табл. 2 представлены реометрические свойства резиновой смеси, следующие из рис. 2. Как видно, для вариантов 2-4 резиновой смеси, содержащих микросферы Expancel 920 DUT 40, наблюдается увеличение максимального крутящего момента, а для вариантов 5-7, содержащих микросферы Expancel 930 DU 120, наоборот его уменьшение. Для всех вариантов резиновой смеси по сравнению с первым вариантом, наблюдается увеличение минимального крутящего момента, времен начала и оптимума вулканизации. Причем, варианты 2 и 5 резиновой смеси, содержащие 2,0 мас. ч. микросфер, обладают наименьшими величинами максимального и минимального крутящих моментов и оптимального времени вулканизации.

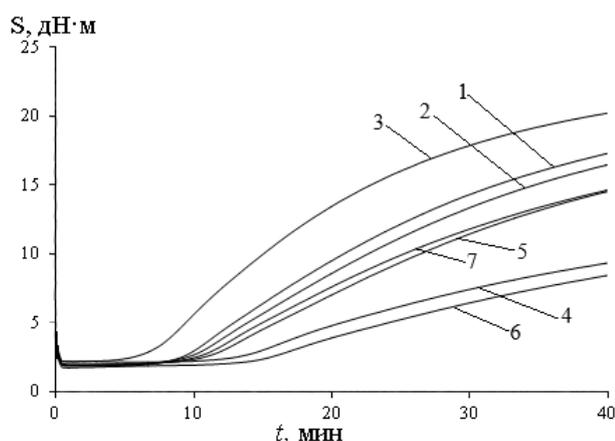


Рис. 2. Зависимости крутящего момента (1-4) и скорости вулканизации (1'-4') резиновой смеси от времени (номера кривых соответствуют номерам вариантов резиновой смеси табл. 2)

В табл. 2 также представлены результаты определения физико-механических свойств вулканизатов всех вариантов резиновой смеси, из которых следует, что с увеличением содержания микросфер повышаются условная прочность при растяжении и сопротивление раздиру, уменьшается

относительное удлинение при разрыве вулканизатов. Содержание микросфер практически не влияет на эластичность по отскоку и на твердость вулканизатов. Наибольшие значения условной прочности при растяжении и сопротивления раздиру наблюдаются для вулканизатов вариантов 2 и 5 резиновой смеси. Из табл. 2 также следует, что наименьшие изменения свойств вулканизатов после термического старения на воздухе и экспозиции в 20%-ных растворах HCl и NaOH наблюдаются для вулканизата вариантов 2 и 5 резиновой смеси, содержащих микросферы Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120 в количестве 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков.

Сравнение приведенных в табл. 1 и 2 данных показывает, что резина, содержащая микросферы LegaFoam 120MB, обладает лучшими реометрическими, упруго-прочностными и эксплуатационными свойствами, чем резина, включающая Expancel 920 DUT 40 и Expancel 930 DU 120. Это связано с тем, что внешний слой микросфер LegaFoam 120MB состоит из сополимера этилена с винилацетатом, характеризующегося высокими физико-механическими показателями, термо-, масло- и атмосферостойкостью, а также стойкостью к воздействию растворов кислот и щелочей [31].

ВЫВОДЫ

Таким образом, резиновая смесь, содержащая микросферы LegaFoam 120MB в количестве 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков общего назначения СКИ-3 и СКМС-30АРК, обладает лучшими свойствами, что позволяет рекомендовать её для обрезинивания металлических поверхностей от воздействия агрессивных сред.

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. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ. 2016. 420 с.
2. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Науч. основы и технол. 2010. 620 с.
3. Дик Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 Практических рекомендаций для решения проблем. СПб.: ЦОП «Профессия». 2016. 352 с.
4. Большой справочник резинщика. Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ». Т. 1. 2012. 744 с.

REFERENCES

1. Grishin B.S. Theory and practice of reinforcing elastomers. Status and directions of development. Kazan: KNITU. 2016. 420 p. (in Russian).
2. Dick J.S. Rubber technology: formulation and testing. SPb. Nauch. Osnovy i Tekhnol. 2010. 620 p. (in Russian).
3. Dick J.S. How to improve rubber compounds. 1800 Practical Recommendations for Solving Problems. SPb. Profession. 2016. 352 p. (in Russian).
4. Great reference rubberman. Ed. Reznichenko S.V., Morozova Yu.L. Moscow. Publishing Center "Tekhinform MAI". 2012. V. 1. 744 p. (in Russian).

5. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Царева Л.Ю., Кириллова Т.А., Кольцов Н.И. Влияние высокоуглеродистого технического наполнителя на свойства подошвенной резины. *Бутлеров. сообщ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 74–78.
6. Спиридонов И.С., Суркова В.А., Курналева Т.А., Васильева А.С., Кольцов Н.И. Исследование порошковых наполнителей органоглины Cloesite 15A, микрокремнеземов МК-85 и МКУ-85 и их влияние на свойства резины на основе каучуков СКИ-3 и СКД. *Бутлеров. сообщ.* 2016. Т. 45. № 1. С. 113–118.
7. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Кольцов Н.И. Исследование влияния микрокремнезема MAO-99 на свойства резин. *Пром. произв. и использов. эластом.* 2019. № 1. С. 20–23.
8. Ушмарин Н.Ф., Ефимовский Е.Г., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние порошковых шунгитов на свойства маслбензостойких резин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 54–60.
9. Ушмарин Н.Ф., Васильев А.Н., Царева Л.Ю., Кириллова Т.А., Кольцов Н.И. Влияние высокоуглеродистого технического наполнителя на свойства подошвенной резины. *Бутлеров. сообщ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 74–78.
10. Мансурова И.А., Юркин Ю.В., Шилов И.Б., Бурков А.А., Белозеров В.С., Кошкин И.Ю. Влияние химии поверхности наполнителя и термической модификации композиций БНКС-40/ПВХ на вибропоглощающие свойства материала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 66–72.
11. Мансурова И.А., Бурков А.А., Шилов И.Б., Долгий Э.О., Белозеров В.С., Хусаинов А.Д. Влияние гибридного наполнителя технический углерод/углеродные нанотрубки на релаксационное поведение вулканизатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 106–111.
12. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов. *Фундамент. исследов.* 2017. № 10-3. С. 459–465.
13. Изготовление микросферы на Беловской ГРЭС Территория нефтегаз. 2014. № 12. С. 115–117.
14. Чумадова Л.И., Скориков М.Ю., Степанын Т.Г., Морозов М.В., Вестников Д.М. Теплотехнические характеристики жидкого керамического теплоизоляционного материала на основе алюмосиликатных и натриево-боросиликатных микросфер. *Соврем. науч. исслед. и иннов.* 2016. № 1. С. 129–140.
15. Беляев В.С. Патент РФ № 2251563. 2005.
16. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Полые микросферы – эффективный заполнитель для высокопрочных легких бетонов. *Пром. и гражд. стр-во.* 2013. № 10. С. 80–83.
17. Седых В.А., Карманова О.В., Королева Е.В. Модификация бутадиен-нитрильного каучука на стадии его выделения. *Вестник Воронеж. гос. ун-та инженер. технол.* 2018. Т. 80. № 3. С. 323–329.
18. Королева Е.В., Седых В.А. Влияние поверхностной модификации микросфер на технические показатели вулканизатов. *Матер. докл. 83-й научно-технич. конф. проф-препод. состава, научных сотр.и аспирант. с междунар. участ. "Технология органических веществ". Минск. БГТУ.* 2019. С. 161–162.
19. Шадрин Н.В., Евсеева У.В. Исследование механических свойств и механизма разрушения бутадиен-нитрильной резины, наполненной полыми корундовыми микросферами. *Вопросы материаловед.* 2018. № 2. С. 135–147.
20. Целых Е.П., Ходакова С.Я., Суриков В.И. Свойства резины, модифицированной полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. *Матер. VI Регион. научно-практ. конф. с междунар. участ. "Актуальные проблемы современной науки". Омск.* 2017. С. 59–63.
5. Ushmarin N. F., Vasiliev A. N., Tsareva L. Yu., Kirillova T. A., Kol'tsov N. I. The effect of high-carbon technical filler on the properties of plantar rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2019. V. 57. N 2. P. 74–78 (in Russian).
6. Spiridonov I.S., Surkova V.A., Kurnaleva T.A., Vasilyeva A.S., Kol'tsov N.I. The study of powder fillers of organoclay Cloesite 15A, silica fume MK-85 and MKU-85 and their effect on the properties of rubber based on rubbers SKI-3 and SKD. *Butlerov. Soobsh.* 2016. V. 45. N 1. P. 113–118 (in Russian).
7. Ushmarin N.F., Vasiliev A.N., Kol'tsov N.I. Study of the influence of silica fume MAO-99 on the properties of rubbers. *Promysh. Proizvod. Ispolzov. Elastom.* 2019. N 1. P. 20–23 (in Russian).
8. Ushmarin N.F., Efimovsky E.G., Petrova N.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. The effect of powder schungite on the properties of oil and petrol resistant rubbers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 1. P. 54–60 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5760.
9. Ushmarin N.F., Vasiliev A.N., Tsareva L.Yu., Kirillova T.A., Kol'tsov N.I. The effect of high-carbon technical filler on the properties of plantar rubber. *Butlerov. Soobsh.* 2019. V. 57. N 2. P. 74–78 (in Russian).
10. Mansurova I.A., Yurkin Yu.V., Shilov I.B., Burkov A.A., Belozеров V.S., Koshkin I.Yu. Influence of surface chemistry of the filler and thermal modification of BNKS-40/PVC compositions on the vibro-absorbing properties of the material. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 9. P. 66–72 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5920.
11. Mansurova I.A., Burkov A.A., Shilov I.B., Dolgiy E.O., Belozеров V.S., Khusainov A.D. Influence of the hybrid filler carbon black/carbon nanotubes on the relaxation behavior of vulcanizates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 11. P. 106–111 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5979.
12. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fillers for the modification of modern polymer composite materials. *Fundament. Issledov.* 2017. N 10-3. P. 459–465 (in Russian).
13. The manufacture of microspheres at Belovskaya GRES. *Territoriya neftegaz.* 2014. N 12. P. 115–117 (in Russian).
14. Chumadova L.I., Skorikov M.Yu., Stepanyan T.G., Morozov M.V., Vestnikov D.M. Thermotechnical characteristics of a liquid ceramic thermal insulation material based on aluminosilicate and sodium borosilicate microspheres. *Sovremen. Nauch. Issledov. Innov.* 2016. N 1. P. 129–140 (in Russian).
15. Belyaev V.S. RF patent N 2251563. 2005 (in Russian).
16. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Hollow microspheres are an effective aggregate for high strength lightweight concrete. *Prom. Grazhdan. Stroitel.* 2013. N 10. P. 80–83 (in Russian).
17. Sedykh V.A., Karmanova O.V., Koroleva E.V. Modification of nitrile butadiene rubber at the stage of its isolation. *Vestnik Voronezh. Gos. Uuniv. Inzhen. Tekhnol.* 2018. V. 80. N 3. P. 323–329 (in Russian).
18. Koroleva E.V., Sedykh V.A. The effect of surface modification of microspheres on the technical characteristics of vulcanizates. *Materials of reports of the 83rd scientific and technical conference of the faculty, researchers and graduate students with international participation "Technology of organic substances".* Minsk. 2019. P. 161–162 (in Russian).
19. Shadrinov N.V., Evseeva U.V. Investigation of the mechanical properties and destruction mechanism of nitrile butadiene rubber filled with hollow corundum microspheres. *Voprosy materialoved.* 2018. N 2. P. 135–147 (in Russian).

21. *Цельх Е.П., Ходакова С.Я., Малютин В.И., Третьякова Н.А.* Свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. Пром. произв и использ. эластом. 2017. № 1. С. 37–40.
22. *Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Stroganov I.V., Khairullin R.Z., Kol'tsov N.I.* The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. Polymer Science, Series D. 2018. V. 11. N 3. P. 320–322.
23. *Ivanova A.V., Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I.* An investigation of the effect of methyl cellulose and sodium polyacrylate on the hydrosorption properties of a vulcanisate based on chloroprene rubber. International Polymer Science and Technology. 2018. V. 45. N 7. P. 311–314.
24. *Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Ефимов К.В., Сандалов С.И., Спиридонов И.С., Кольцов Н.И.* Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для водонабухающих уплотнительных элементов. Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58. № 6. С. 152–157.
25. *Ефимов К.В., Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.* Исследование свойств водонабухающей резины, содержащей камеди и экстэлинт. Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 62. № 4. С. 72–76.
26. *Ефимов В.А., Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И.* Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины. Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 64. № 10. С. 90–93.
27. *Семенова Н.А., Ефимов К.В., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.* Исследование влияния микросфер на упруго-деформационные свойства водонабухающей резины. Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 69. № 2. С. 29–34.
28. *Кириллова Т.А., Семенова Н.А., Кольцов Н.И.* Влияние микросфер на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: Сборник трудов Всеросс. научн. конф., посв. 60-летию юбилею кафедры технологии пласт. масс, Казань, 19–20 ноября 2018. – Казань: Казанский нац. исслед.техн. унив-т. 2018. С. 67.
29. *Лаврентьев О.А., Ефимовский Е.Г., Кольцов Н.И.* Влияние полых микросфер на свойства маслобензостойкой резины. XIII Международная молодежная научная конференция по естественно-научным и техническим дисциплинам. Йошкар-Ола, 20-21 апреля 2018. Сб. материалов. Ч. 1. С. 159–160.
30. *Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.* Влияние микросфер на свойства агрессивной резины. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 2. С. 49–55.
31. *Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н.* Исследование свойств вулканизатов на основе этиленвинилацетатных каучуков с различным содержанием звеньев винилацетата. Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 79–85.
20. *Whole E.P., Khodakova S.Ya., Surikov V.I.* Properties of rubber modified with hollow corundum alumina microspheres. Materials of the VI Regional scientific-practical conference with international participation "Actual problems of modern science". Omsk. 2017. P. 59–63 (in Russian).
21. *Whole E.P., Khodakova S.Ya., Malyutin V.I., Tretyakova N.A.* Properties of elastomeric compositions modified with hollow corundum alumina microspheres. Promysh. Proizvod.Ispol'zov. Elastom. 2017. N 1. P. 37–40 (in Russian).
22. *Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Stroganov I.V., Khairullin R.Z., Kol'tsov N.I.* The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. Polymer Science, Series D. 2018. V. 11. N 3. P. 320–322.
23. *Ivanova A.V., Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I.* An investigation of the effect of methyl cellulose and sodium polyacrylate on the hydrosorption properties of a vulcanisate based on chloroprene rubber. International Polymer Science and Technology. 2018. V. 45. N 7. P. 311–314.
24. *Egorov E.N., Ushmarin N.F., Efimov K.V., Sandalov S.I., Spiridonov I.S., Kol'tsov N.I.* Influence of functional ingredients on physical-mechanical and operational properties of rubbers for water-swelling sealing elements. Butlerov. Soobsh. 2019. V. 58. N 6. P. 152–157 (in Russian).
25. *Efimov K.V., Egorov E.N., Ushmarin N.F., Koltsov N.I.* Investigation of the properties of water-swelling rubber containing gums and extelint. Butlerov. Soobsh. 2020. V. 62. N 4. P. 72–76 (in Russian).
26. *Efimov V.A., Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I.* Influence of hydrosorption polymers on the properties of water-swelling rubber. Butlerov. Soobsh. 2020. V. 64. N 10. P. 90–93 (in Russian).
27. *Semenova N.A., Efimov K.V., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I.* Study of the effect of microspheres on the elastic-deformation properties of water-swelling rubber. Butlerov. Soobsh. 2022. V.69. N 2. P. 29–34 (in Russian).
28. *Kirillova T.A., Semenova N.A., Kol'tsov N.I.* Influence of microspheres on the properties of rubber based on nitrile rubber. Actual problems of polymer science-2018: Proceedings of Vseross. scientific conf., dedicated 60th anniversary of the Department of technology plast. mass. Kazan, November 19–20. 2018. Kazan nat.
29. *Lavrentiev O.A., Efimovsky E.G., Kol'tsov N.I.* Influence of hollow microspheres on the properties of oil and petrol resistant rubber. XIII International Youth Scientific Conference on Natural Science and Technical Disciplines. Yoshkar-Ola, April 20-21, 2018. Collection materials. Part 1. P. 159–160 (in Russian).
30. *Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I.* Influence of microspheres on properties of aggressive resistant rubbers. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 2. P. 49–55 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6165.
31. *Syayleva M.V., Bukanov A.M., Zvezdenkov K.A., Voloshin V.N.* The study of the properties of vulcanizates based on ethylene vinyl acetate rubbers with different content of vinyl acetate units. Tonkie khimicheskie tekhnologii. 2018. V.13. N 3. P. 79–85 (in Russian).

Поступила в редакцию 24.06.2022
Принята к опубликованию 24.10.2022

Received 24.06.2022
Accepted 24.10.2022