Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 661.179 DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17013

Бесхлорные полимерные композиции на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и сополимера стирола

С. Н. Ахметов*, *В. В. Мясоедова, А. В. Грачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: serik-akhmetov@yandex.ru

Поступила в редакцию: 26.02.2020 г., после доработки: 18.04.2020 г., принята в печать: 05.05.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования модификации бутадиен-акрилонитрильного каучука сополимером стирол-этилен-бутилен-стирола (термоэластопласт СЭБС отечественного производства) с целью замены поливинилхлорида, который традиционно используется в композициях на основе вышеуказанного каучука, применяемых для изготовления резинотехнических изделий. Получены смеси на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука марки БКНС-40АМН, модифицированные 5–20 мас.% указанного сополимера стирола. Исследованы физико-химические свойства исходных полимеров и композитов методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, ТГА, ДСК и термомеханического анализа. Показано, компоненты смеси полимеров хорошо совместимы в изученной области концентраций, причем в отличие от известных материалов на основе смесей каучука и поливинилхлорида, полученные композиции имеют улучшенную термостабильность и не выделяют хлорсодержащих токсичных веществ при эксплуатации изделий из них, что благоприятно сказывается на снижении экологической нагрузки.

Ключевые слова: каучук синтетический бутадиен-акрилонитрильный, сополимер стирол-этилен-бутилен-стирол, термоэластопласт, поливинилхлорид, бесхлорная композиция.

Non-chlorinated polymer compositions based on acrylonitrile butadiene rubber and styrene copolymer

Serik N. Akhmetov*, *Vera V. Myasoedova, and Andrey V. Grachev

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: serik-akhmetov@yandex.ru

Received: February 26, 2020, Revised: April 18, 2020, Accepted: May 5, 2020

Abstract – The paper features the research results on modification of acrylonitrile butadiene rubber with styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (locally manufactured SEBS thermoplastic elastomer) aiming at substitution of polyvinyl chloride component in polymer compositions based on the abovementioned rubber which are widely applied for manufacturing a broad range of rubber goods. The compositions are obtained by mixing acrylonitrile butadiene rubber of BNKS-40AMN

grade with 5-20% wt of the defined styrene copolymer. Physical and chemical properties of both the initial polymers and compositions thereof have been studied with the use of Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and thermomechanical analysis. The results show that the two components of the polymer blends are characterized by good compatibility within the studied range of concentrations. Moreover, as opposed to the known composites based on the mixtures of rubber and polyvinyl chloride, the obtained compositions have an improved heat resistance and are supposed to produce no chlorine-containing toxic substances when using products derived from them. The latter is an additional benefit resulting in improved sustainability and environmental safety.

Keywords: synthetic acrylonitrile butadiene rubber, styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer, thermoplastic elastomer, polyvinyl chloride, non-chlorinated composition.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России основным сырьем для производства эластомерных клеев и герметиков являются хлоропреновые каучуки. Полихлоропрен (ПХ) – один из старейших синтетических эластомеров в промышленном масштабе производится под наименованием неопрен (Neoprene – зарегистрированная торговая марка DuPont DowElastomers) [1–3]. ПХ относится к категории дорогостоящих импортных материалов [2, 3]. Альтернативой ПХ как для клеев, так и для композиций многоцелевого назначения могут служить бутилкаучук и бутадиен-нитрильные каучуки (БНК), которые, однако, по когезионной прочности уступают ПХ. Вместе с тем, БНК обладают высокими адгезионными свойствами по отношению к различным субстратам, а также успешно выполняют роль герметика в смесях с поливинилхлоридом (ПВХ) [4, 5] и широко применяются при изготовлении кабелей, шлангов, уплотнителей и герметизирующих прокладок. БНК являются перспективными и с экономической точки зрения, так как на мировом рынке очевидна тенденция к сближению цен маслостойкого БНК и других каучуков общего назначения. А по стойкости ко многим углеводородам БНК даже превосходят ПХ [5, 6].

Актуальность настоящей работы в научном и практическом плане обусловлена тем, что, несмотря на достаточное количество работ по исследованию свойств клеев и герметиков на основе БНК [7–11], по существу, они носят эпизодический характер, и стоит задача создания рецептуры новых экологически безопасных материалов на этой основе. Хорошо известно, что ПВХ обладает низкой по сравнению с полиэтиленом и полистиролом химической и термической стабильностью, пониженной стойкостью к световому и УФ-воздействию [12, 13]. Деструкция ПВХ происходит с выделением хлористого водорода и окиси углерода, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, выделение токсичных соединений необходимо учитывать при обеспечении пожарной безопасности. По данным МЧС, основной причиной гибели более 40% людей на пожарах является отравление токсичными продуктами горения [14]. Таким образом, задачей настоящего исследования является подбор эффективного компонента взамен ПВХ в смесях БНК и ПВХ, для снижения выделения вредных веществ.

Основным отличием бутадиен-нитрильных каучуков от хлоропреновых является то, что они не способны к кристаллизации. Этот факт создает большую проблему, решение которой требует системного подхода. Так, для обеспечения необходимых прочностных свойств новых материалов и клеев необходимо применять дополнительную модификацию БНК.

Ранее нами была осуществлена модификация БНК этилцеллюлозой (ЭЦ) [15, 16] и показана совместимость БНКС-28АМН и ЭЦ, которая (при определенном соотношении компонентов) обеспечила повышение ударной прочности системы. Кроме того, описаны составы на основе каучука марки БНКС-26АМН (модифицированного ЭЦ и дисперсно-наполненного лигноцеллюлозными волокнами и др.), которые выполняют роль герметизирующих мастик, отличающихся нарастанием прочности связей со временем [17].

Цель настоящей работы – модификация БНК сополимером стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС) и изучение закономерностей влияния природы полимеров и состава смесей на физико-химические свойства композитов на основе смесей БНКС-40АМН и СЭБС, а также сравнение физико-химических свойств смесей синтетического бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида для дальнейшей замены ПВХ на сополимер СЭБС.

На основе полученных данных открывается возможность дополнить сведения по физико-химическим свойствам композитов и создать научные основы для комплексного подхода к регулированию физико-механических характеристик и других эксплуатационных параметров изделий из материалов на основе полученных композитов из смесевых термоэластопластов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы материалы отечественного производства: бутадиен-акрилонитрильный каучук марки БНКС-40АМН производства ПАО «СИБУР Холдинг», сополимер СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U производства ООО «Руспласт» и композиции на основе их смесей. Выбранная марка Masflex представляет собой композиционный материал (на основе сополимера стирол-этилен-бутадиен-стирола с добавками минеральных масел и процессионных термостабилизаторов), обладающий стойкостью к отрицательным температурам и повышенной устойчивостью к УФ-излучению, с твердостью по Шор А 60 ед. и плотностью 1,18 г/см^3.

Образцы смесей из вышеперечисленных полимеров готовили в два этапа: пред-подготовку осуществляли смешением компонентов БНКС-40АМН и СЭБС с содержанием последнего 5, 10, 15 и 20 мас.% на лабораторных вальцах при 80°С, а затем полученные вальцеванием смеси БНКС-40 АМН с добавками СЭБС с различным содержанием термоэластопласта подвергали термопрессованию при 175–180°С на термопрессе.

Для оценки влияния добавок СЭБС к каучуку и выявления особенностей свойств смесей и композитов из смесей этих полимеров проведено комплексное физико-химическое исследование методами ИК-Фурье спектроскопии,

термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Оборудование и методика измерений ИК-спектров

Идентификацию компонентов проводили на ИК-спектрометре VERTEX 70 (Bruker Corporation, США). Данное оборудование позволяет снимать ИК-спектры исследуемых образцов в спектральном диапазоне длин волн от 350 до 7500 $см^{-1}$, при этом вещество может находится в твердой, жидкой и газообразной фазе. В целях исключения влияния окружающей среды (наличие паров воды и двуокиси углерода) в приборе проводится продувка сухим воздухом или азотом.

Оборудование и методика измерения ТГА/ДСК

Термический анализ компонентов проводили на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия), которое позволяет проводить измерения изменения массы и тепловых эффектов в диапазоне температур от -150 до 2400°C. ТГА/ДСК анализ проводили на платиновом тигле в условиях атмосферы окружающего воздуха, при постоянной скорости нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были приготовлены смеси бутадиен-акрилонитрильных каучука марки БНКС-40АМН и сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола СЭБС и изучены их физико-химические свойства.

В работе представлены ИК-Фурье-спектры, ТГА- и ДСК-кривые исследованных образцов исходных полимеров СЭБС и БНКС-40АМН, а также смесей БНКС-40АМН и СЭБС с содержанием последнего 5, 10, 15 и 20 мас.%.

ИК-спектроскопия исходных компонентов

На рисунке 1 представлен ИК-спектр исходного каучука БНКС-40 АМН. Наличие полосы поглощения при 2237 $см^{-1}$ является характерным для всех БНК и связано с присутствием –C≡N групп [18]. Пик при 2237 $см^{-1}$ проявляется у каучука даже при его малом содержании в смеси (до 2 мас.%) [16]. Интенсивность характеристических пиков ИК-спектра, например, полосы, относящейся к валентным колебаниям связи атомов углерода и азота, коррелирует с содержанием звеньев акрилонитрила в каучуке.

Данные ИК-Фурье спектроскопии второго компонента смеси – сополимера СЭБС, представленные на рисунке 2, удовлетворительно согласуются с литературными данными для этого сополимера, а именно для образцов SEBS марки Kraton G1650 (рис. 3) [19, 20].

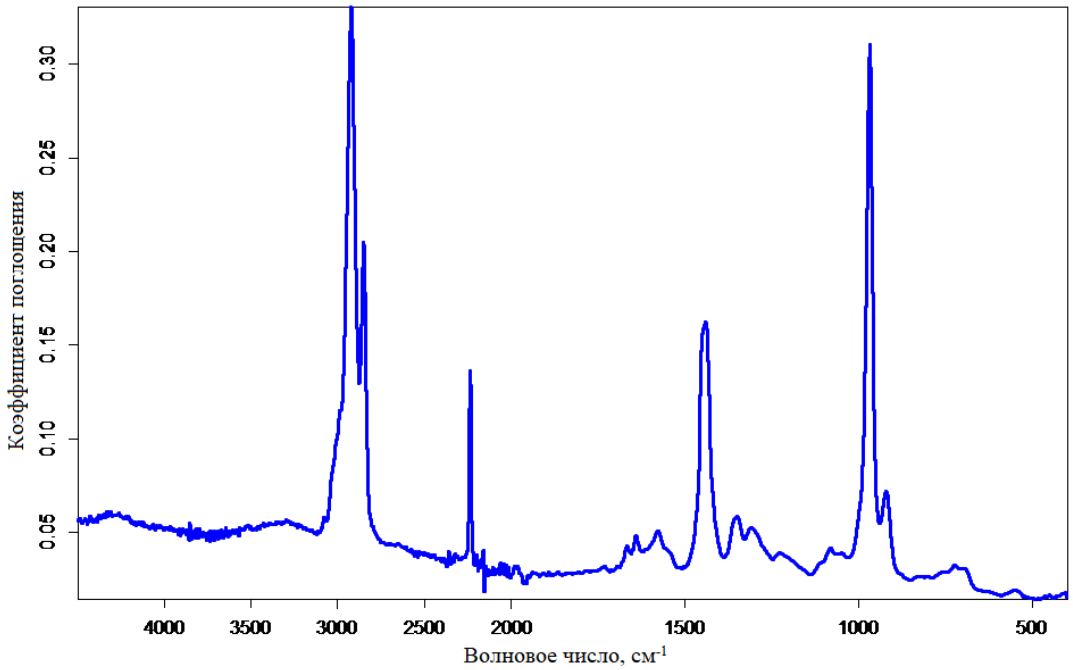

Рис. 1. ИК-Фурье спектр образца исходного каучука БНКС-40АМН.

Fig. 1. Fourier-transform IR-spectrum of starting rubber sample (BNKS-40AMN grade).

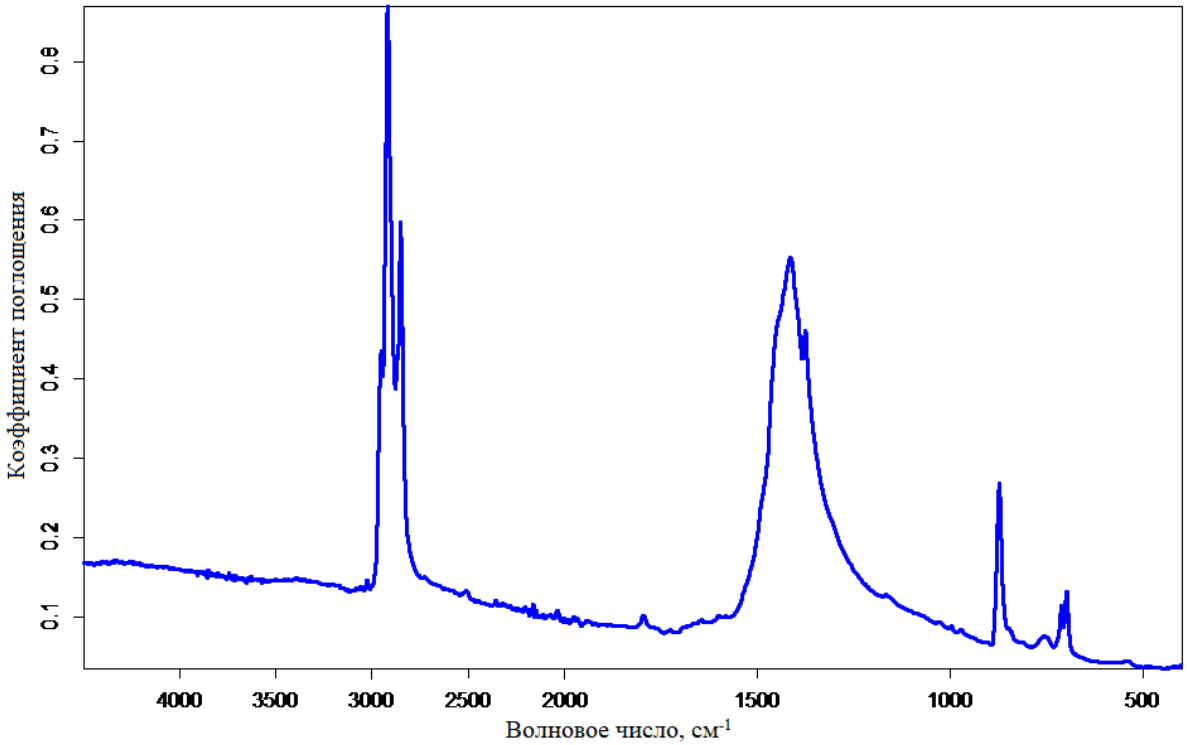

Рис. 2. ИК-Фурье спектр исходного образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 2. Fourier-transform IR-spectrum of starting SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

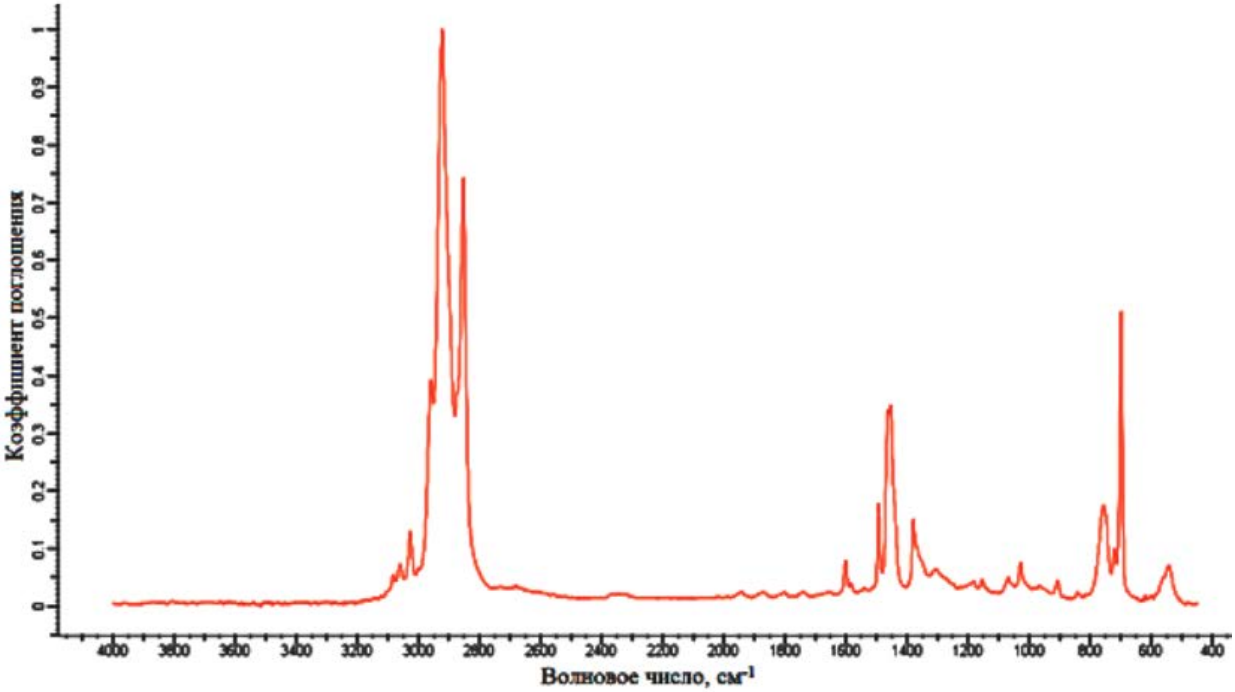

Рис. 3. ИК-Фурье спектр образца SEBS марки Kraton G1650 [19, 20].

Fig. 3. Fourier-transform IR-spectrum of reference SEBS sample (Kraton G1650) [19, 20].

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия исходных компонентов

Образцы исследуемых исходных полимерных компонентов были изучены методами ТГА и ДСК. Для БНКС-40АМН (рис. 4.) характерна достаточно высокая термостабильность, потеря массы начинается при нагреве выше 400°С. Исследуемый нами каучук БНКС-40АМН не уступает по характеристикам зарубежным аналогам [4].

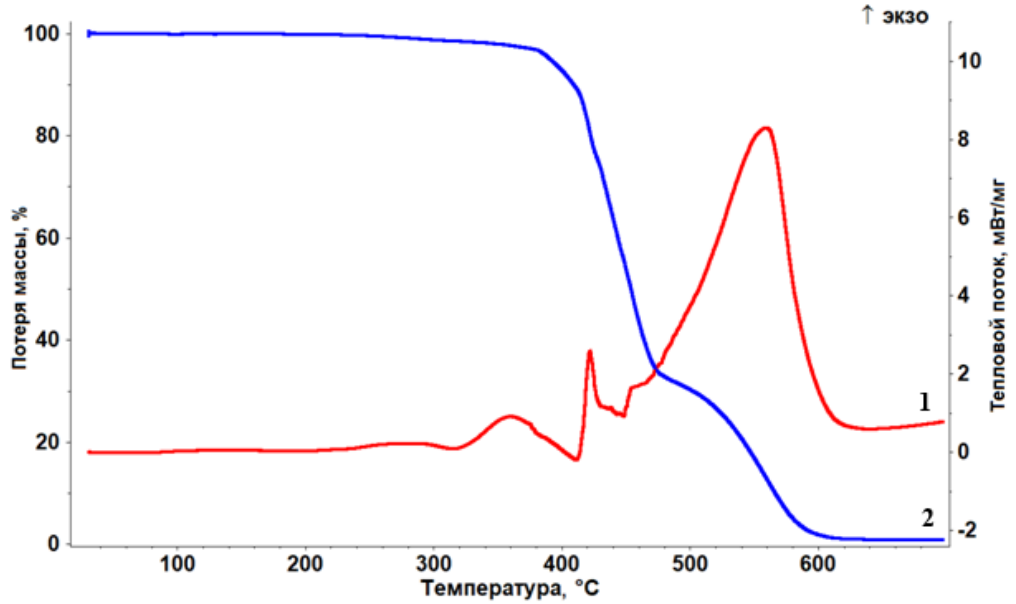

Рис. 4. ДСК (1) и ТГА (2) кривые образца БНКС-40АМН.

Fig. 4. Differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetric analysis (2) curves for BNKS-40AMN rubber sample.

Для СЭБС (рис. 5) область температур начала потери массы находится в диапазоне температур 210–230°С. Отметим, что особенности кривой потери массы в диапазоне температур от 330 до 600°С свидетельствуют о вероятном наличии в составе этого термоэластоплатичного полимера добавок.

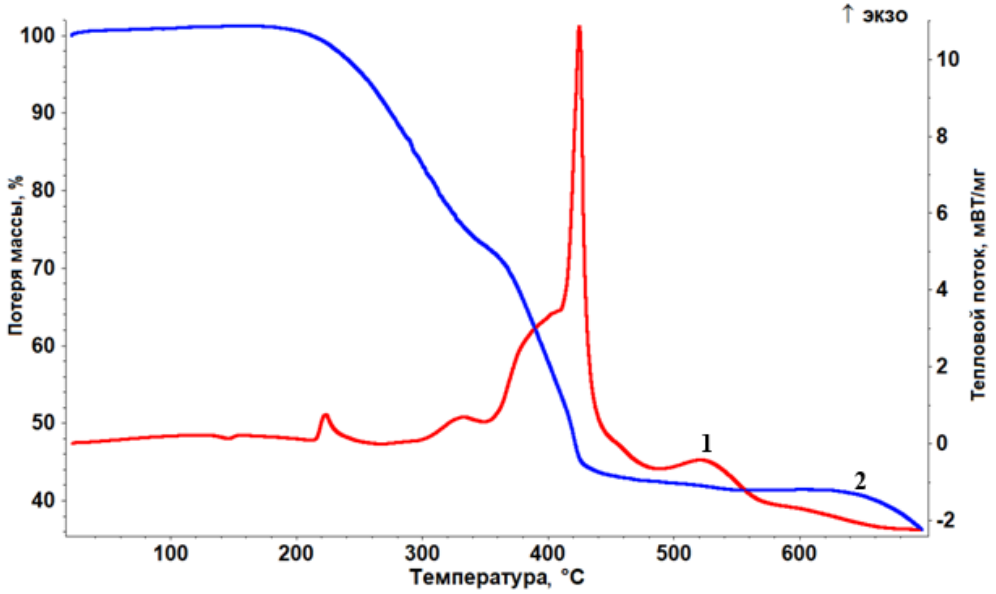

Рис. 5. ДСК (1) и ТГА (2) кривые образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 5. Differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetric analysis (2) curves for SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

Термомеханический анализ термоэластопластичного компонента (СЭБС)

СЭБС имеет высокую механическую прочность, судя по нашим экспериментальным данным – кривой ТМА (рис. 6), и более стабильную структуру нежели другие термоэластопласты (в сравнении, например, с SBS), что обеспечивает его устойчивость к воздействию высоких температур, озона, УФ-лучей и агрессивных сред.

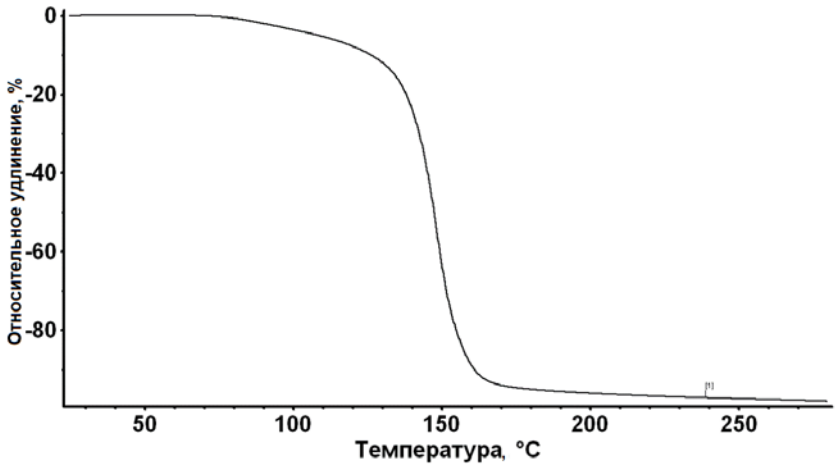

Рис. 6. ТМА-кривая образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 6. Curve of thermomechanical analysis of SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

ИК-Фурье спектроскопия смесей компонентов БНКС-40 АМН и СЭБС

ИК-спектры смесей компонентов БНКС-40АМН с содержанием СЭБС 5, 10, 15 и 20 мас.%, представленные на рис. 7, показывают, что полоса 2236–2237 $см^{-1}$ валентных колебаний атомов тройной связи атомов -C≡N не изменяет своего положения, но убывает по интенсивности по мере увеличения содержания СЭБС (SEBS) в смеси с каучуком.

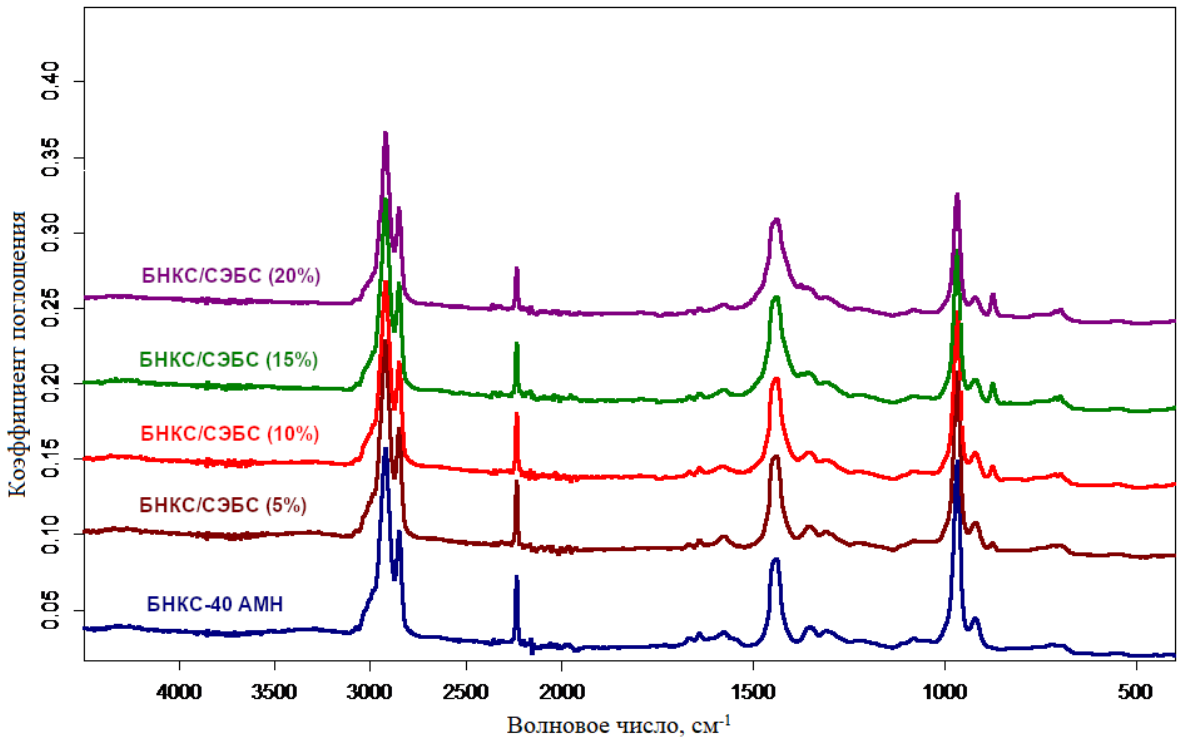

Рис. 7. ИК-Фурье спектры смесей БНКС-40 АМН с СЭБС при содержании последнего 5, 10, 15 и 20 мас.%.

Fig. 7. Fourier-transform IR-spectra for BNKS-40AMN/SEBS mixtures containing 5, 10, 15, and 20% wt of SEBS.

Интенсивность полосы деформационных колебаний С-Н связей (1-4 цис-изомеров) при 1310,1350, 1420 $см^{-1}$ меняется незначительно, сдвигаясь в сторону меньших волновых чисел, а полосы деформационных колебаний С-Н и $=CH_2$ при 910 $см^{-1}$ – незначительно уменьшаются при 20%-ном содержании СЭБС в смесях.

ИК-спектры композиций смесей каучука и СЭБС различного состава являются аддитивными, т.е. представляют собой простую суперпозицию спектров индивидуальных компонентов, в которой спектральный вклад каждого компонента пропорционален его относительному содержанию в смеси. Отсутствие явно выраженных новых характеристических полос в спектрах смесей указывает на отсутствие образования химических связей между компонентами (т.е. не происходит разрывов старых и образования новых ковалентных связей).

Небольшие сдвиги в положениях пиков полос поглощения, принадлежащих компонентам смеси, при изменении состава композиций, позволяют предположить, что взаимодействие между компонентами смеси

сводится скорее к изменениям физической структуры и соотношения аморфно-кристаллических областей, нежели к межмолекулярным взаимодействиям. Однако это предположение требует более тщательного изучения, поскольку при термообработке структура каучука способна трансформироваться, предположительно за счет участия остаточной ненасыщенности в реакциях перекрестной сшивки.

Таким образом, химическое взаимодействие между этими компонентами, по-видимому, отсутствует, но происходит изменение структуры на физическом уровне.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия смесей БНКС-40 АМН и СЭБС

На представленных ниже рисунках 8 и 9 приведены результаты ТГА- и ДСК-анализа. На рисунке 8 показаны ТГА-кривые исходных компонентов СЭБС (1), БНКС-40 АМН (3), а также полимерной смеси (2) на основе БНКС-40АМН с содержанием СЭБС 20 мас.%. Для смесей каучука, содержащих 5, 10, 15 мас.% СЭБС, характер ТГА-кривых аналогичен.

На рисунке 9 изображены ДСК-кривые БНКС-40АМН (1), СЭБС (4) и смесей каучука с содержанием СЭБС 10 и 20 мас.%.

ТГА-кривые свидетельствуют о том, что введение в каучук добавок СЭБС в изученной области составов смесей (до 20 мас.%) не приводит к снижению термостабильности смесей, т.е. термостабильность остается практически такой же, как у исходного БНКС-40 АМН (начало потери массы в области 400°С).

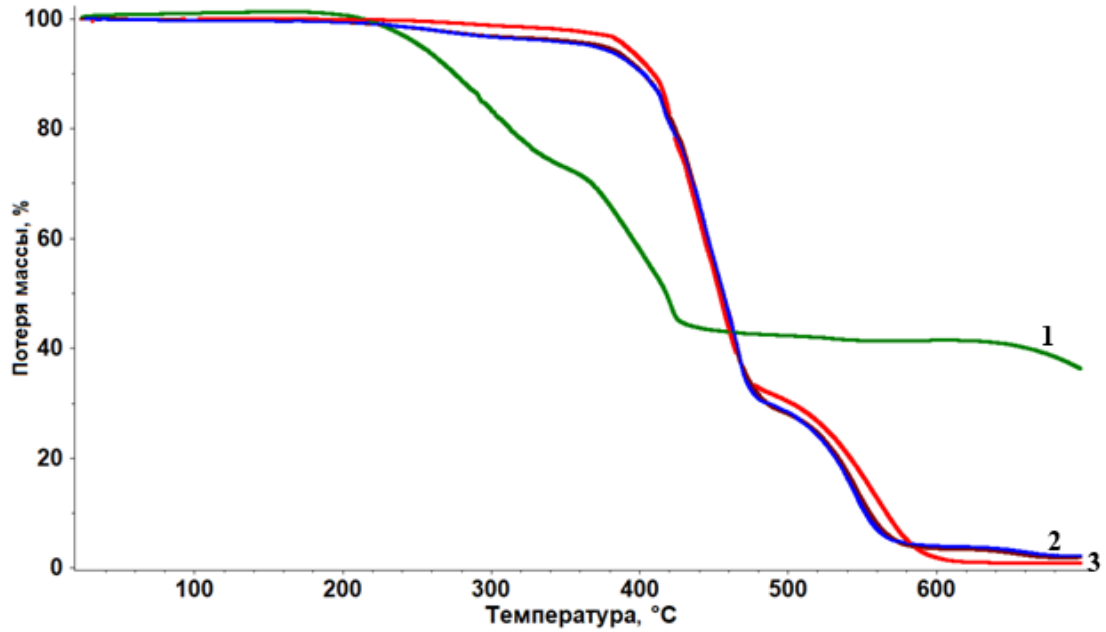

Рис. 8. ТГА-кривые исходных компонентов: СЭБС (1), БНКС-40АМН (3) и их смеси с содержанием СЭБС 20 мас.% (2).

Fig. 8. Thermogravimetric analysis curves for SEBS (1), BNKS-40AMN components (3) and their mixture containing 20% wt SEBS (2).

Таким образом, сохранение термостойкости композиций термоэластопласта СЭБС с БНКС-40АМН способствует их эксплуатации при повышенных температурах.

В изученной нами литературе [21] было установлено, что резина, содержащая бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН, характеризуется повышенной термостойкостью. Увеличение содержания каучука в изученных смесях с СЭБС также приводит к увеличению термостойкости. В то же время наблюдается повышение прочности и относительного удлинения при разрыве смесевых термоэластопластичных композитов.

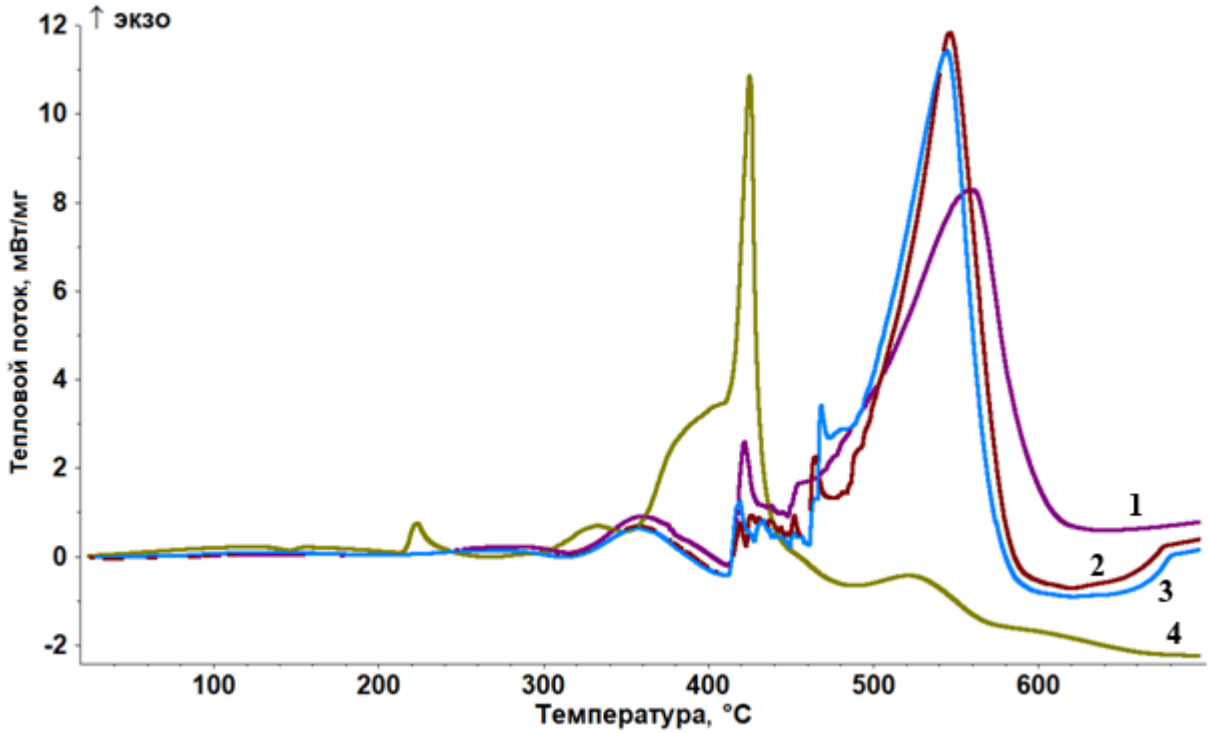

Рис. 9. ДСК-кривые исходных компонентов: БНКС-40АМН (1), СЭБС (4) и их смесей с содержанием 10 (3) и 20 (4) мас.% СЭБС.

Рис. 9. Differential scanning calorimetry curves for of BNKS-40AMN (1), SEBS (4) and their mixtures containing 10% (3) and 20% (2) SEBS.

Сравнение физико-химических свойств смесей БНКС-40 АМН и СЭБС со свойствами смесей бутадиен-нитрильного каучука и ПВХ

Смеси бутадиен-нитрильного каучука с ПВХ широко используются в таких изделиях, как шланги и уплотнители. В ходе сравнительного исследования систем по данным ТГА было установлено [4], что потеря массы смеси БНК с ПВХ происходила в два этапа. Первый этап потери массы происходил при температуре 250°C и составлял 17 мас.% от массы исследуемого образца. Второй этап потери массы наблюдался при температуре 430°C и составлял ~55 мас.%. Кроме того, обнаружено выделение нежелательных хлорсодержащих летучих продуктов в результате термического разложения смесей каучука с ПВХ.

Было проведено сравнение полученных нами экспериментальных ТГА-кривых потери массы БНКС-40АМН, СЭБС, а также смесей БНКС-40АМН и СЭБС с литературными данными [4] по термическому разложению смесей каучука с ПВХ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемые нами смеси на основе каучука БНКС-40 АМН и СЭБС значительно более устойчивы к термоокислительной деструкции и не выделяют вредных хлорсодержащих соединений и оксида углерода при нагревании, что благоприятно с точки зрения химической безопасности их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методами ТГА и ДСК исходных полимерных компонентов – бутадиен-акрилонитрильного каучука БНКС-40АМН и сополимера этилен-бутилен-стирола СЭБС, а также их смесей различного состава позволило выявить наличие термодинамической совместимости компонентов в изученной области составов смесей полимеров и повышение термической стабильности. Эти данные открывают перспективы создания новых бесхлорных двух- и многокомпонентных смесевых композиций, пригодных для производства кабелей, уплотнителей, связующих и клеев.

ИК-спектры смесей БНКС-40АМН и СЭБС в широкой области составов свидетельствуют об отсутствии химической модификации каучука термоэластопластом. Термодинамическая совместимость полимерных компонентов в изученной области составов смеси, по-видимому, достигается благодаря модификации каучука сополимером этилен-бутилен-стирола, которая приводит к повышению термопластичности композиции.

Методом ТГА проведено сравнение параметров термического разложения разработанных нами композиций (с различным массовым содержанием добавок СЭБС), отличающихся от применявшихся ранее для материалов и изделий из смесей БНК и ПВХ, отсутствием хлористого водорода в продуктах разложения. Замена ПВХ при производстве полимерных композиций и эксплуатации изделий из них, подвергающихся термическому воздействию и УФ-излучению, открывает возможность снижения экологической нагрузки, что повышает химическую безопасность, например, в процессах применения кабелей, герметиков или прокладок даже в условиях, провоцирующих возгорания в закрытых помещениях, и при пожарах в условиях внешней среды.

Работа выполнена при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов», Госзадание: «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008».

Выражаем благодарность за участие в подготовке образцов инженеру-исследователю ФИЦ ХФ РАН Алексею Тронькину.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Program 35 of the Presidium of RAS "Scientific basis for creation of new functional materials", the state assignment: "Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications No. AAAA-A17-117040610309-0, No. 0082-2014-0009".

The authors are grateful to engineer-researcher of FRCCPRAS Alexey Tronkin for experimental support.

Список литературы:

1. Morton M. (1987). *Rubber technology*. Third edition. Chapter 9. Springer (pp. 271 - 272).
2. Трегер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С., Фролкова А.К. (2018). Хлоропреновый каучук: применение и получение. *Тонкие химические технологии, 13*(4), 26 - 38. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38
3. Агаянц И.М. (2002). *Пять столетий каучука и резины.* М.: Модерн А.
4. Pappa A., Mikedi K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. (2011). TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92*(1), 106 - 110. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003
5. Hafezi M., Khorasani S.N., Ziaei F., Azim H.R. (2007). Comparison of physicomechanical properties of NBR-PVC blend cured by sulfur and electron beam. *Journal of Elastomers and Plastics, 39*(2), 151 - 157. https://doi.org/10.1177/0095244306067696
6. Dick J.S. (2001). *Rubber technology: compounding and testing for perfomance.* Munich: Hanser Publishers.
7. Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Ameta R., Mukhopadhyay R., Deuri A.S. (2007). Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing, 26*(1), 38 - 41. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.004
8. Bergman G., Bertilsson H., Shur Y.J. (1977). Antiplasticization and transition to marked nonlinear viscoelasticity in poly(vinyl chloride)/acrylonitrile–butadiene copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science, 21*(11), 2953 - 2961. https://doi.org/10.1002/app.1977.070211111
9. Liu Z.H., Zhang X.D., Zhu X.G., Li R.K.Y., Qi Z.N., Wang F.S., Choy C.L. (1998). Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. *Polymer, 39*(21), 5019 - 5025. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00090-1
10. Maiti S.N., Saroop U.K., Misra A. (1992). Studies on polyblends of poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer Engineering and science, 32*(1), 27 - 35. https://doi.org/10.1002/pen.760320106
11. Simoni M.G., Passador F.R., Pessan L.A. (2009). Effect of NBR partitioning agent on the mechanical properties of PVC/NBR blends and investigation of phase morphology by atomic force microscopy. *Polymer Bulletin, 63*(865). https://doi.org/10.1007/s00289-009-0130-3
12. Stephensen R.C., Smallwood P.V. (1989). *Encyclopedia of polymer science engineering*. N.Y.: John Wiley & Sons. P. 843.
13. Poly(vinyl chloride) – Basic and Application (1988). Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.
14. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями в городе Москве за 9 месяцев 2018 года. https://uzhnoport.mos.ru/presscenter/true/detail/7678097.html (дата обращения 26.02.2020).
15. Мясоедова В.В. (2010). Экологически чистые композиты на основе целлюлозы и ее производных с эластомерами и полиолефинами. *Журнал Все материалы. Энциклопедический справочник*, 9, 53 - 58.

16. Мясоедова В.В., Таран И.А. (2019). Влияние состава смести этилцеллюлоза – каучук на образование термоэластопластичного композита. *Журнал Все материалы. Энциклопедический справочник*, 1, 2 - 8.
17. Пат. 2418026 РФ, 2011.
18. Litvinov V.M., Prajna P. De (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
19. Pae K., Morrow D.R., Chen Y. (1972). *Advances in polymer science and engineering.* Springer Book Archive. P. 165. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8684-5
20. https://spectrabase.com/spectrum/4ydezmY7VEU?a=SPECTRUM_4ydezmY7VEU (дата обращения 26.02.2020).
21. Сандалов С.И., Феофанова О.Н., Резникова М.С., Ушмарин Н.Ф., Гнездилов Д.О., Кольцов Н.И. (2014). Разработка термоагрессивостойкой резины на основе бутадиеннитрильных каучуков. *Вестник Казанского технологического университета*, *17*(3), 108 - 110.

References:

1. Morton, M. (1987). *Rubber technology*. Third edition. Chapter 9. Springer (pp. 271 - 272).
2. Treger, Yu.A., Morozov, K.A., Dasaeva, G.S., & Frolkova, A.K. (2018). Chloroprene rubber: application and production. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii = Fine Chemical Technologies*,*13*(4), 26 - 38 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38
3. Agayants, I.M. (2002). *Five centuries of rubber and vulcanized rubber*. M.: Modern A (in Russ.).
4. Pappa, A., Mikedi, K., Agapiou, A., Karma, S., Pallis, G.C., Statheropoulos, M., & Burke, M. (2011). TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92*(1), 106 - 110. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003
5. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., & Azim, H.R. (2007). Comparison of physicomechanical properties of NBR-PVC blend cured by sulfur and electron beam. *Journal of Elastomers and Plastics, 39*(2), 151 - 157. https://doi.org/10.1177/0095244306067696
6. Dick, J.S. (2001). *Rubber technology: compounding and testing for perfomance.* Munich: Hanser Publishers.
7. Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Ameta, R., Mukhopadhyay, R., & Deuri, A.S. (2007). Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing, 26*(1), 38 - 41. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.004
8. Bergman, G., Bertilsson, H., & Shur, Y.J. (1977). Antiplasticization and transition to marked nonlinear viscoelasticity in poly(vinyl chloride)/acrylonitrile–butadiene copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science, 21*(11), 2953 - 2961. https://doi.org/10.1002/app.1977.070211111
9. Liu, Z.H., Zhang, X.D., Zhu, X.G., Li, R.K.Y., Qi, Z.N., Wang, F.S., & Choy, C.L. (1998). Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. *Polymer, 39*(21), 5019 - 5025. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00090-1
10. Maiti, S.N., Saroop, U.K., & Misra, A. (1992). Studies on polyblends of poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer Engineering and science, 32*(1), 27 - 35. https://doi.org/10.1002/pen.760320106
11. Simoni, M.G., Passador, F.R., & Pessan, L.A. (2009). Effect of NBR partitioning agent on the mechanical properties of PVC/NBR blends and investigation of phase morphology by atomic force microscopy. *Polymer Bulletin, 63*(865). https://doi.org/10.1007/s00289-009-0130-3
12. Stephensen, R.C., Smallwood, P.V. (1989). *Encyclopedia of polymer science engineering*. N.Y.: John Wiley & Sons. P. 843.
13. Poly(vinyl chloride) – Basic and Application (1988). Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.
14. https://uzhnoport.mos.ru/presscenter/true/detail/7678097.html (accessed 26.02.2020).

15. Myasoedova, V.V. (2010). Environmentally friendly composites based on cellulose and its derivatives with elastomers and polyolefins. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopaedic reference manual*, 9, 53 - 58 (in Russ).
16. Myasoedova, V.V., & Taran, I.A. (2019). Influence of ethylcellulose - rubber mixture composition on formation of thermoelastoplastic composite. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopaedic reference manual*, 1, 2 - 8 (in Russ.).
17. Pat. 2418026, Russian Federation, 2011.
18. Litvinov, V.M., & Prajna, P. De. (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
19. Pae, K., Morrow, D.R., & Chen, Y. (1972). *Advances in polymer science and engineering.* Springer Book Archive. P. 165. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8684-5
20. https://spectrabase.com/spectrum/4ydezmY7VEU?a=SPECTRUM_4ydezmY7VEU (accessed 26.02.2020).
21. Sandalov, S.I., Feofanova, O.N., Reznikov, M.S., Ushmarin, N.F., Gnezdilov, D.O., & Koltsov, N.I. (2014). Development of thermally aggressive rubber based on nitrile butadiene rubbers. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, *17*(3), 108 - 110 (in Russ.).