

УДК 678.046.9

*Ю.М. Кобельчук, Ю.М. Ващенко, Л.С. Голуб***Застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної як добавок у складі еластомерних матеріалів**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Одним з напрямків покращення якості еластомерних матеріалів на даний час залишається модифікація еластомерної матриці, а також застосування інгредієнтів поліфункціональної дії, які здатні виконувати функції стабілізаторів, компонентів вулканізуючої групи, компатибілізаторів, тобто речовин, що підвищують сумісність в полімерних гетерогенних системах. Перспективними матеріалами вважаються сполуки, що можуть використовуватися як зв'язуючі в різних за своїм складом композиційних матеріалах, а також забезпечують екологічність їх виробництва та використання. Одними з таких сполук є продукти взаємодії 4,4'-диоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами. У даній роботі оцінено вплив 1, 2, 4 мас.ч. 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної на технологічні та фізико-механічні властивості еластомерних композицій. Встановлена стабілізуюча активність досліджених добавок в гумах на основі карболанцюгових ненасичених каучуків. Проведена модифікація поверхні подрібненого вулканізату. Визначено, що додавання модифікованого подрібненого вулканізату до складу гумових сумішей підвищує якість гум. Показана можливість заміни традиційних протистарювачів без погіршення рівня властивостей готових виробів.

Ключові слова: 4,4'-дигідроксидифенілсульфон, поліметилольна похідна, стабілізатор, еластомер, ресурсозбереження, еластомерна композиція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-66-72

Вступ

Композиційні матеріали на основі полімерів та еластомерів широко використовуються у сучасній промисловості. Потреби різних галузей в композиційних матеріалах із різноманітними властивостями стимулюють дослідження фізико-хімії полімерів та еластомерів з метою покращення основних експлуатаційних характеристик виробів, в першу чергу, їх довговічності. Перспективним напрямком покращення якості еластомерних матеріалів на сьогодні залишається модифікація еластомерної матриці, а також застосування інгредієнтів поліфункціональної дії, які здатні виконувати функції стабілізаторів, компонентів вулканізуючої групи, компатибілізаторів, тобто речовин, що підвищують сумісність в полімерних гетерогенних системах [1,2].

Актуальним є розширення асортименту стабілізуючих речовин, які проявляли б свою ефек-

тивність в різних типах виробів на основі високомолекулярних сполук.

З цієї точки зору перспективними матеріалами можуть вважатися сполуки, що використовують як зв'язуючі в різних за своїм складом композиційних матеріалах, а також забезпечують екологічність їх виробництва та використання. Одними з таких сполук можуть бути продукти взаємодії 4,4'-диоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами. Ці продукти проявляють доволі високу ефективність при використанні їх у складі деревно-полімерних композицій, базальтопластиків, лакофарбових покриттів.

В зв'язку з цим, доцільно вивчити такі продукти також і у складі композиційних матеріалів на основі еластомерів.

Відомо, що фенолоформальдегідні олігомери зазвичай містять значну кількість мономерів,

які не прореагували, оскільки для уникнення утворення сполук з сітчастою структурою та погіршення технологічних властивостей одержаних продуктів реакцію олігомеризації завершують задовго до витрачення мономерів [3].

Наявність в фенолоформальдегідних олігомерах залишкового фенолу при виробництві композиційних матеріалів на їх основі призводить до забруднення робочих приміщень та навколишнього середовища. Тому завданням розробки технологічних процесів є одержання фенолоформальдегідних олігомерів з низьким вмістом фенолу і придатних для одержання композиційних матеріалів різного призначення. На підставі цього були синтезовані водорозчинні малотоксичні смоли на основі 4,4'-дигідроксидифенілпропану [4] та 4,4'-дигідроксидифенілсульфону [5], які дали можливість одержати композиції з високою термічною стабільністю.

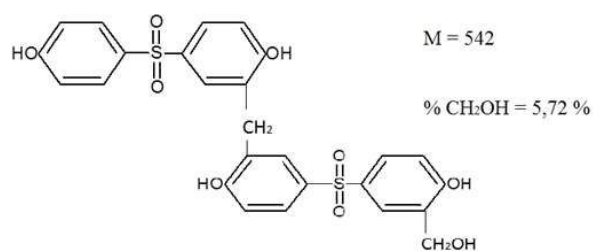
Методика експерименту

Метою даного дослідження є експериментальна перевірка можливості використання в еластомерних композиціях 4,4'-діоксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної.

Синтез дослідних речовин проводили відповідно до методики, описаної в [6].

Шляхом конденсації 4,4'-діоксидифенілсульфону з формальдегідом у мольному співвідношенні 1:4 у присутності еквівалентної кількості гідроксиду натрію при температурі 80–90°C було отримано поліметилольну похідну діоксидифенілсульфону. Продукт виділяли шляхом нейтралізації реакційної маси сульфатною кислотою. Зразок отриманої похідної було досліджено у якості протистарювача гум.

Аналіз структури 4,4'-діоксидифенілсульфону дозволив встановити загальну формулу продукту:



Наявність вільних метилольних груп дозволяє прогнозувати його стабілізуючі властивості при застосуванні в композиціях на основі карбонанцієвих ненасичених каучуків.

Дослідження впливу дослідних добавок здійснювали в модельних еластомерних компо-

зиціях на основі синтетичного каучуку SBR-1500 наступного складу, мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку: білила цинкові 5,0; стеаринова кислота 2,0; технічний вуглець марки N220 40,0; сірка мелена 2,0; альтакс 3,0. Для порівняння стабілізуючої активності застосовано 2,0 мас.ч. протистарювача ТМQ (ацетонаніл Р), який являє собою олігомер 2,2,4-триметил-1,2-дигідроксиноліну. Виготовляли гумові суміші на лабораторних вальцях 320*160 відповідно до стандартних режимів змішування [7].

Вивчали властивості гумових сумішей та вулканізаторів на їх основі, які містили 4,4'-дигідроксидифенілсульфон та його поліметилольну похідну в кількості 1,0, 2,0 та 4,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку. Визначали також властивості гум протекторного типу на основі бутадієн-стирольного каучуку, які містили 2,0 мас.ч. досліджених протистарювачів.

Наявність сірковмісних функціональних груп дозволило припустити можливість застосування даних речовин при обробленні подрібненого вулканізату (ПВ), який отримано зі зношених шин.

Для модифікації використано подрібнений вулканізатор з розміром частинок до 5 мм (ПВ-5,0), для порівняння застосовано аналогічний продукт з розміром частинок до 0,8 мм (ПВ-0,8). Оброблення подрібненого вулканізату проводили на валковому обладнанні згідно з методиками та режимами, визначеними в роботах [8,9]. Ефективність процесу оцінювали шляхом порівняння властивостей гум протекторного типу на основі каучуку SBR-1710, які містили оброблений на вальцях добавками подрібнений вулканізатор, з гумами, що містили ПВ-5,0 як необроблений, так і провальцований протягом певного часу.

Дослідження властивостей еластомерних композицій виконано за діючими стандартами та відомими методиками [10,11]. Вулканізаційні характеристики визначали з використанням безроторного реометра MDR 3000 фірми MonTech, обробку результатів випробувань здійснювали з використанням програмного забезпечення MonControl.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати дослідження технологічних та вулканізаційних властивостей гумових сумішей з використанням 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної (ПМП ДГДФС) наведено в табл. 1. Аналіз отриманих результатів показав, що досліджені добавки не впливають суттєво на в'язкість гумових сумішей, яку оці-

Таблиця 1

Властивості гумових сумішей на основі каучуку, які містять досліджені добавки

Найменування показників	Характеристики за реометром при 175 ⁰ С							
	Без добавок	Ацетонаніл Р, 2 мас.ч.	Вміст дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.			Вміст поліметилольного похідного дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.		
			1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	4,0
	Шифри гум							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Мінімальний момент крутіння, дН м	1,27	1,13	1,27	1,29	1,35	1,24	1,23	1,24
Максимальний момент крутіння, дН м	11,76	11,25	11,03	11,27	11,48	11,18	11,17	11,15
Відносний ступінь зшивання (ΔМ)	10,49	10,12	9,76	9,98	10,13	9,94	9,94	9,91
Час початку вулканізації, хв	1,27	1,05	1,21	1,19	1,19	1,75	1,74	1,22
Час досягнення 50% вулканізації, хв	1,84	1,75	1,74	1,74	1,73	1,85	1,84	1,79
Оптимальний час вулканізації, хв	3,21	3,66	3,14	3,16	3,19	3,14	3,14	3,14
Швидкість вулканізації, хв ⁻¹	51,54	52,35	51,81	50,76	50,00	71,94	71,42	52,08
Тангенс кута механічних втрат	0,056	0,06	0,062	0,065	0,067	0,063	0,065	0,074

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості гум на основі каучуку, які містять досліджені добавки

Найменування показників	Характеристики за реометром при 175 ⁰ С							
	Без добавок	Ацетонаніл Р, 2 мас.ч.	Вміст дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.			Вміст поліметилольного похідного дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.		
			1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	4,0
	Шифри гум							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Твердість за Шором А, ум. од.	56	56	54	56	54	54	55	55
Еластичність, %	27	25	28	28	25	27	29	26
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	10,4	9,9	9,8	9,5	9,1	8,2	9,3	9,2
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	17,8	18,5	17,8	18	18,2	20,5	21	19,5
Відносне подовження при розриві, %	475	470	520	530	510	540	545	590
Опір багаторазовому розтягуванню при 150% подовження, тис. циклів	25,8	36,9	37,8	42,8	40,3	46,8	59,2	58,6

нювали за мінімальним моментом крутіння. За ступенем поперечного зшивання дослідні гуми практично ідентичні гумам з ацетонанілом. Треба відмітити, що додавання 4,4'-дигідроксидифенілсульфону приводить до збільшення часу до початку вулканізації в порівнянні з ацетонанілом, що дозволяє більш безпечно перероблювати гумові суміші без значної загрози їх підвулканізації. Ще більший час початку вулканізації спостерігається при використанні 1,0–2,0 мас.ч. метилольної похідної. Однак при цьому збільшується швидкість вулканізації, що може свідчити про можливість прояву цією речовиною функції вторинного прискорювача вулканізації. Використання ж ДГДФС практично не впливає на швидкість вулканізації.

В табл. 2 наведено результати механічних випробувань вулканізацій з дослідженими речовинами. Аналіз отриманих результатів показав можливість підвищення міцнісних властивостей при використанні поліметилольної похідної ДГДФС. При використанні ДГДФС міцнісні властивості виявилися на рівні властивостей гум з Ацетонанілом Р.

Зважаючи на можливість застосування ДГДФС та ПМП ДГДФС як протистарювача еластомерів, проведено дослідження гум на стійкість до теплового старіння, результати якого

наведено на рисунку. Згідно з одержаними даними, застосування досліджених добавок дозволяє отримувати вулканізати, які перевищують за стійкістю до старіння, особливо при збільшенні терміну дії температури, як серійну гуму, так і гуму, яка містить традиційний протистарювач.

З огляду на одержані показники, можна зробити висновок, що найкращу міцність мають вулканізати, що містять у своєму складі добавку поліметилольної похідної 4,4'-дигідроксидифенілсульфону в кількості 2 мас.ч.

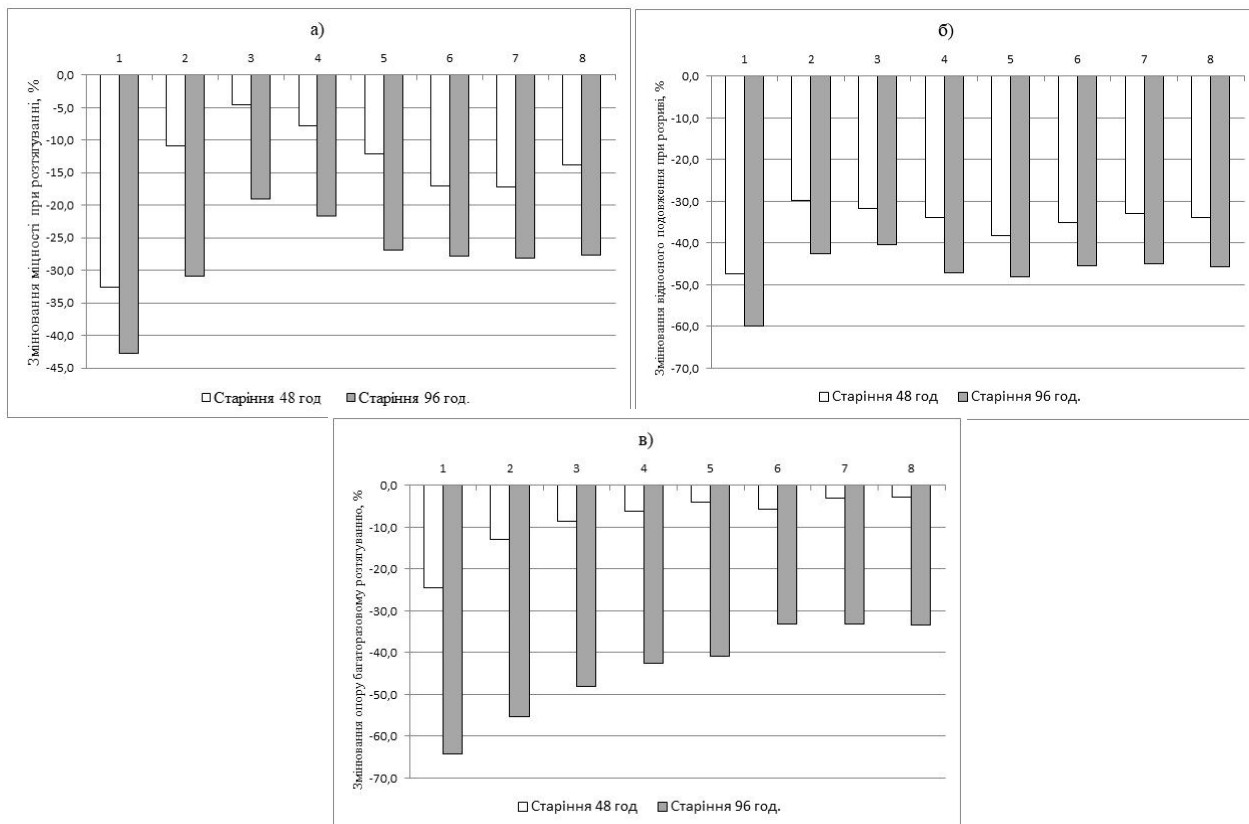
Визначено властивості шинних гум протекторного типу, які містили досліджені добавки у кількості 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку замість протистарювача ацетонаніла Р. Аналіз даних, наведених в табл. 3, вказує на стабілізуючу активність досліджених добавок і в промислових типах еластомерних матеріалів.

Досліджені добавки були використані для оброблення поверхні подрібненого вулканізату, зважаючи на наявність в них активних функціональних груп. Для оброблення подрібненого вулканізату використали ДГДФС та ПМП ДГДФС. Ефективність процесу оброблення поверхні ПВ оцінювали шляхом аналізу фізико-механічних властивостей вулканізацій, що містили оброблений ПВ. При цьому, як найбільш

Таблиця 3

Властивості гум протекторного типу, що містять досліджені добавки

Найменування показників	Значення		
	Серійна (Ацетонаніл Р 2 мас.ч.)	Досліджені (вміст добавки 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку)	
		ДГДФС	ПМП ДГДФС
В'язкість по Муні при 100 ⁰ С, од.	49	50	51
Опір підвулканізації при 130 ⁰ С, хв	25,0	31,5	34,8
Умовне напруження при подовженні 300%, МПа	7,5	7,8	7,2
Умовна міцність при розтягуванні, МПа:	при 25 ⁰ С	17,0	17,9
	при 100 ⁰ С	8,2	9,8
Змінювання умовної міцності після старіння при 100 ⁰ С протягом 72 год, %	-21,2	-12,8	-18,2
Відносне подовження при розриві при 25 ⁰ С, %	520	540	525
Змінювання відносного подовження після старіння при 100 ⁰ С протягом 72 год, %	-30,4	-30,0	-31,2
Опір роздиранню, кН/м	75	79	76
Твердість по ТМ-2, ум. од.	65	65	65
Еластичність по відскоку при 23 ⁰ С, %	34	34	35
Теплотворення по Де-Матіа при 16% стиску, ⁰ С	63	62	61
Опір багаторазовим деформаціям при E=200% при 23 ⁰ С, тис. цикл.	38,3	42,8	62,1
Змінювання опору багаторазовим деформаціям після старіння при 100 ⁰ С протягом 72 год, %	-38,2	-29,5	-19,8
Опір розростанню тріщин до 12 мм, тис. цикл.	100,0	122,2	135,6



Змінювання умовної міцності при розтягуванні (а), відносного подовження при розриві (б) та опору багаторазовому розтягуванню (в) досліджених гум після теплового старіння при 100°C (нумерація відповідає даним табл. 2)

Таблиця 4

Властивості протекторних гум, які містять 30 мас.ч. обробленого дослідженими добавками подрібненого вулканізату

Найменування показників	Значення					
	Без ПВ	ПВ 0,8	ПВ-5		Тип модифікатора для оброблення ПВ-5	
			Необроблений	Провальцований	ДГДФС	ПМП ДГДФС
Твердість за Шором А, ум. од.	62	56	58	60	65	58
Еластичність, %	23	24	25	25	23	24
Умове напруження при 300% подовженні, МПа	12,5	9,5	7,1	4,0	8,6	9,0
Умвна міцність при розтягуванні при 25°C, МПа	16,5	10,7	7,3	9,3	10,2	11,8
Змінювання після старіння при 100°C протягом 48 год, %	-35,2	-37,4	-34,2	-30,1	-29,4	-28,0
Відносне подовження при розриві при 25°C, %	500	380	310	350	395	360
Змінювання після старіння при 100°C протягом 48 год, %	-30,0	-34,2	-28,3	-29,4	-24,1	-16,2
Опір багаторазовому розтягуванню при 25°C, тис. циклів	18,2	18,3	10,2	18,0	18,9	22,5
Змінювання після старіння при 100°C протягом 48 год, %	-31,3	-34,4	-47,1	-36,1	-24,9	-25,3
Зносостійкість, м ³ /ТДж	35,2	27,9	41,32	30,92	25,6	23,5

доцільна концентрація подрібненого вулканізатору, обрано 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку, на що вказується також у роботах [12,13]. Як було показано в роботі [14], цей вибір пояснюється також тим, що, в залежності від вмісту ПВ, відбувається змінювання механізму руйнування композиції: при незначному вмісті гумової крихти міцність системи головним чином визначатиметься міцністю еластомерної матриці, при цьому відбувається когезійне руйнування матеріалу. При збільшенні дозування до 20–25 мас.ч. частинки ПВ здатні до утворення безперервної фази і характер руйнування близький до адгезійного та залежить від міцності зв'язку на міжфазній межі.

Враховуючи це, на нашу думку, найбільш доцільним для оцінки впливу модифікаторів при обробці подрібненого вулканізатору є використання 25–30 мас.ч. ПВ на 100 мас.ч. каучуку, бо саме при цьому визначатиметься характеристика міжфазної взаємодії. Крім цього, вміст подрібненого вулканізатору в кількості 30 мас.ч. забезпечує можливість створення еластомерних матеріалів, що мають задовільні технологічні властивості та можуть забезпечити суттєву економію первинних матеріалів, зокрема каучуку.

Результати досліджень властивостей гум, що містять 30 мас.ч. подрібнених вулканізаторів, наведено в табл. 4. Аналіз результатів показує, що оброблення поверхні подрібненого вулканізатору дослідженими добавками дозволяє підвищити ефективність застосування ПВ у складі гум. Використання обробленого подрібненого вулканізатору підвищує міцність гум, покращує опір багаторазовому розтягуванню та опір стиранню в порівнянні з необробленим вулканізатором. Кращим є оброблення ПМП ДГДФС, вірогідно за рахунок більшої кількості активних груп та збільшеною молекулярною масою, що сприяє покращенню технологічності в процесі оброблення подрібненого вулканізатору. Вважаючи, що досліджені добавки проявляють властивості протистарювачів, дослідні гуми з обробленим ПВ мають кращий опір до теплового старіння.

Висновки

Досліджено 4,4'-дигідроксидифенілсульфон і його поліметилольну похідну як стабілізуючі добавки для еластомерних матеріалів. Показано, що одержані матеріали, в тому числі і з застосуванням продуктів подрібнення зношених гумових виробів, мають прийнятні з позицій гумового виробництва технологічні властивості і задовільну товарну якість. Досліджені добавки можуть бути використані у складі еластомерних

матеріалів на основі карболанцюгових ненасичених каучуків для виготовлення гумових виробів. При цьому можлива заміна традиційних протистарювачів при збереженні стійкості гум до старіння.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Каучук и резина*. Наука и технология / Под ред. Марка Дж., Эрмана Б., Эйрича Ф. – М.: Интеллект, 2011. – 768 с.
2. *Полимерні суміші та композити* / Євдокименко Н.М., Бурмістр М.В., Котов Ю.Л., Ващенко Ю.М. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 223 с.
3. *Азаров В.И., Цветов В.Е.* Технология связующих и полимерных материалов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 216 с.
4. *Новий терморективный водорозчинный зв'язувач для пресматеріалів* / Ліпко О.О., Бурмістр М.В., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.І. // Питання хімії та хім. технол. – 2015. – № 6. – С.66-73.
5. *Конструкционные фенопласты с высоким уровнем термической стабильности* / Кабат О.С., Черваков О.В., Кобельчук Ю.М., Андриянова М.В., Суворова Ю.А. // Технологические системы. – 2017. – № 2(79). – С.33-39.
6. *Беркман Я.П., Шутер Л.М.* О строении продуктов конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с формальдегидом // Журн. общей хим. – 1961. – Т.31. – № 11. – С.3675-3678.
7. *Корнев А. Е., Буканов А. М., Швердяев О.Н.* Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
8. *Vashchenko Yu.N.* Analysis of the effectiveness of treating ground vulcanisate with modifiers on different equipment // Int. Polym. Sci. Technol. – 2013. – Vol.40. – No. 3. – P.43-44.
9. *Ващенко Ю.М.* Аспекти ресурсозбереження при виробництві та експлуатації еластомерних матеріалів // Питання хімії та хім. технол. – 2013. – № 3. – С.56-63.
10. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация* / Овчаров В.И., Бурмістр М.В., Тютин В.А., Вербас В.В., Смирнов А.Г., Науменко А.П. – М.: «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.
11. *Шайдаков В.В.* Свойства и испытания резин. – М.: Химия, 2002. – 235 с.
12. *Гоголев М.А., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Емельянов Д.П.* Некоторые особенности процесса изготовления протекторных резиновых смесей, содержащих измельченный вулканизат // Каучук и резина. – 1982. – № 9. – С.25-27.
13. *Hilyard N.C., Tong S.G., Harrison K.* Influence of the curve system on the properties of vulcanizates incorporating whole tyre scrap rubber crumb // Plast. Rubber Compos. Process. Appl. – 1983. – Vol.3. – No. 4. – P.315-322.

14. Голуб Л.С., Ващенко Ю.М. Вивчення властивостей промислових еластомерних матеріалів, які містять подрібнений вулканізатор // Питання хімії та хім. технол. – 2007. – № 1. – С.93-96.

Надійшла до редакції 19.03.2021

APPLICATION OF 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE AND ITS POLYMETHYLOL DERIVATIVE AS ADDITIVES IN ELASTOMERIC MATERIALS

Yu.M. Kobelchuk, Yu.N. Vashchenko, L.S. Holub*
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: vashch1961@gmail.com

One of the ways to improve the quality of elastomeric materials is the modification of the elastomeric matrix as well as the use of multifunctional ingredients that can function as stabilizers, vulcanizing group components and compatibilizers (i.e. substances that increase compatibility in polymer heterogeneous systems). Compounds that can be used as binders in composite materials of different composition and ensure the environmental friendliness of their production and application are considered to be promising. Among such compounds, the reaction products of 4,4'-dioxydiphenylsulfone with formaldehyde attract a particular interest since they have a lower degree of toxicity than the phenol-formaldehyde resins. This work revealed the effect of 1, 2, and 4 parts by weight of 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone and its polymethylol derivative on technological and physical-mechanical properties of elastomeric compositions. We showed the stabilizing activity of the investigated additives in rubbers based on carbochain unsaturated rubbers. The surface of the crushed vulcanizate was modified. It was determined that the addition of modified crushed vulcanizate to the composition of rubber mixtures improves the quality of rubbers. We showed the possibility of replacing traditional anti-aging agents without deterioration of the properties of finished products.

Keywords: 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone; polymethylol derivative; stabilizer; elastomer; resource conservation; elastomeric compositions.

REFERENCES

1. Mark J, Ehrman B, Eyrich F. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya*. [Rubber and rubber: science and technology]. Moscow: Intellekt; 2011. 768 p. (in Russian).
2. Evdokimenko N.M., Burmistr M.V., Kotov Yu.L., Vashchenko Yu.M. Polimerni sumishi ta kompozyty [Polymer mixtures and composites]. Dnipropetrovsk: Ukrainian State University of Chemical Technology; 2003. 223 p. (in Ukrainian).
3. Azarov VI, Tsvetov VYe. *Tekhnologiya svyazuyushchikh i polimernykh materialov* [Binder and polymer technology]. Moscow: Timber Industry; 1985. 216 p. (in Russian).
4. Lipko OO, Burmistr MV, Kobelchuk YuM, Mikhaylova OI, Sula LI. Novyi termoreaktyvnyi vodorozhnyy zv'yazuvach dlya presmaterialiv [New water-soluble thermosetting adhesive for press materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2015; (6): 66-73. (in Ukrainian).
5. Kabat OS, Chervakov OV, Kobelchuk YuM, Andriyanova MV, Suvorova YuA. Konstruktsionnye fenoplasty s vysokim urovnem termicheskoi stabil'nosti [Structural phenolic plastics with a high level of thermal stability]. *Tekhnologicheskie Sistemy*. 2017; 2(79): 33-39. (in Russian).
6. Berkman YaP, Shoter LM. O stroenii produktov kondensatsii 4,4'-dioksidifenilsul'fona s formal'degidom [On the structure of the condensation products of 4,4'-dioxydiphenylsulfone with formaldehyde]. *Zh Obshch Khim*. 1961; 31(11): 3675-3678. (in Russian).
7. Kornev AE, Bukanov AM, Sheverdyayev ON. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric material technology]. Moscow: Scientific Design and Production Agency «Istek»; 2009. 500 p. (in Russian).
8. Vashchenko YuN. Analysis of the effectiveness of treating ground vulcanizate with modifiers on different equipment. *Int Polym Sci Technol*. 2013; 40(3): T/43+.
9. Vashchenko YuN. Aspekty resursozberzhennya pry vyrobnytstvi ta ekspluatatsiyi elastomernykh materialiv [Aspects of resource conservation in the production and operation of elastomeric materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2013; (3): 56-63. (in Ukrainian).
10. Ovcharov VI, Burmistr MV, Tutin VA, Verbas VV, Smirnov AG, Naumenko AP. *Svoistva rezinovykh smesi i rezin: otsenka, regulirovanie, stabilizatsiya* [Properties of rubber mixes and rubbers: estimation, regulation and stabilization]. Moscow: SANT-TM; 2001. 400 p. (in Russian).
11. Shaidakov VV. *Svoistva i ispytaniya rezin* [Properties and testing of rubbers]. Moscow: Khimiya; 2002. 235 p. (in Russian).
12. Gogolev MA, Zakharov ND, Zakharkin OA, Emelyanov DP. Nekotorye osobennosti protsessa izgotovleniya protektornykh rezinovykh smesi, sodержashchikh izmel'chennyy vulkanizat [Some features of the process of manufacturing tread rubber compounds containing crushed vulcanizate]. *Kauchuk i Rezina*. 1982; (9): 25-27. (in Russian).
13. Hilyard NC, Tong SG, Harrison K. Influence of the curve system on the properties of vulcanizates incorporating whole tyre scrap rubber crumb. *Plast Rubber Compos Process Appl*. 1983; 3(4): 315-322.
14. Holub LS, Vashchenko YuM. Vychenn'ya vlastyvoitei promyslovykh elastomernykh materialiv, yaki mistyat' podribneniy vulkanizat [Study of the properties of industrial elastomeric materials containing crushed vulcanizate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2007; (1): 93-96. (in Ukrainian).