

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИНГРЕДИЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ 1,4-ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА****В.М. Макаров, О.Ю. Соловьева, Е.Л. Никитина**

Владимир Михайлович Макаров, Елена Леонидовна Никитина

Кафедра охраны труда и природы, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: makarovvm@ystu.ru, 705q@mail.ru

Ольга Юрьевна Соловьева \*

Кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru\*

*Исследовано влияние механохимической активации компонентов серной вулканизирующей группы на свойства резиновых смесей и резин на основе 1,4-цис-полиизопрена (СКИ-3), наполненных техническим углеродом N330. Механохимическая активация компонентов осуществлялась путем их обработки в аппарате, представляющем собой камеру (реактор) с магнитными элементами и катушку индуктивности. При включении индуктора в электрическую сеть рабочие элементы подвергаются воздействию магнитного поля и приводятся в интенсивное хаотическое движение с передачей энергии частицам порошкообразных материалов. Целью настоящей работы явилось исследование влияния механохимической обработки компонентов вулканизирующей группы с последующим изготовлением резиновых смесей, а также продолжительности хранения обработанных ингредиентов на свойства резиновых смесей и резин. Показано, что обработка как отдельных компонентов: оксида цинка, ускорителей, так и всех составляющих серной вулканизирующей группы приводит к повышению скорости и степени структурирования каучука в основном периоде вулканизации при некотором сокращении индукционного периода, снижению склонности резин к реверсии в стадии поствулканизации. При этом повышаются значения модулей упругости и уменьшаются механические потери в вулканизатах при увеличении температуры. В наибольшей мере указанные изменения свойств смесей и резин выражены при обработке отдельно взятых ускорителей и совместно всех компонентов вулканизирующей группы. Хранение активированных ингредиентов в течение 30 сут не приводит к значительным изменениям в структуре и свойствах резиновых смесей и вулканизатов. Показана возможность снижения дозировки компонентов вулканизирующей группы при изготовлении резиновых смесей.*

**Ключевые слова:** механохимическая обработка, модуль упругости, реверсия, вулканизирующая группа, активация, резиновые смеси

**EFFECT OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT OF INGREDIENTS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF RUBBER MIXTURES AND RUBBERS ON BASIS OF 1,4-CIS-POLYISOPRENE****V.M. Makarov, O.Y. Solovyeva, E.L. Nikitina**

Vladimir M. Makarov, Elena L. Nikitina

Department of Labor Protection and Nature, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: makarovvm@ystu.ru, 705q@mail.ru

Olga Yu. Solovyeva\*

Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru\*

*The effect of the mechanochemical treatment of components of the sulphurous vulcanizing group on the properties of rubber mixtures and rubbers on the basis of 1,4-cis-polyisoprene, filled with carbon black N330, was investigated. The mechanochemical activation of the components was carried out by processing them in a device that is a reactor with magnetic elements and a coil of inductivity. When connecting the inductor to the electrical grid, the working elements are exposed to the magnetic field and began to move intensively way with the transfer of energy to powdered particles. The treatment of both individual components: zinc oxide, accelerators, and all components of the sulfur vulcanizing group leads to an increase in the rate and degree of structuring of rubber in the main vulcanization period and a decrease in the tendency of rubber to reverse in the postvulcanization stage. In this case the values of elasticity modulus increase and mechanical losses in vulcanizates reduce as the temperature increases. Most of these changes in the properties of mixtures and rubbers are expressed in the processing of individual accelerators and together all components of the vulcanizing group. Storage of activated ingredients for 30 days does not lead to significant changes in the structure and properties of rubber mixtures and vulcanizates.*

**Key words:** mechanochemical treatment, elasticity modulus, reversion, vulcanizing group, activation, rubber mixture

**Для цитирования:**

Макаров В.М., Соловьёва О.Ю., Никитина Е.Л. Влияние механохимической обработки ингредиентов на структуру и свойства резиновых смесей и резин на основе 1,4-*цис*-полиизопрена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 89–93

**For citation:**

Makarov V.M., Solovyeva O.Y., Nikitina E.L. Effect of mechanochemical treatment of ingredients on structure and properties of rubber mixtures and rubbers on basis of 1,4-*cis*-polyisoprene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 5. P. 89–93

ВВЕДЕНИЕ

Повышение активности серной вулканизирующей группы (ВГ) при неизменности ее количественного состава позволяет сократить дозировки компонентов, являющихся в большинстве своем дорогими и экологически небезопасными продуктами, оказывающими неблагоприятное воздействие на окружающую среду. В большой мере это касается ускорителей, прежде всего аминосодержащих и первичных активаторов серной вулканизации [1-4]. Среди последних наиболее распространен оксид цинка в виде технического продукта – белил цинковых [5, 6]. В то же время имеются данные, указывающие на то, что белила цинковые часто вводятся в резиновые смеси в избыточном количестве и часть их после вулканизации остается в резинах в свободном состоянии [7]. В рамках разрешения такой парадоксальной ситуации вполне логичными представляются разработки, направленные на уменьшение содержания белил цинковых в составе резиновых смесей. При этом используются разные подходы, в частности, создание «кержового» оксида цинка, когда последний наносится в виде оболочки на поверхность частиц минерального наполнителя, выполняющего роль ядра [8-10]; применение комбинации оксида цинка, взятого в пониженной дозировке,

либо соединений цинка с более безопасными оксидсодержащими продуктами, к числу которых относится шунгит [4, 11, 12], получение композиционных активаторов [13, 14]. Примером еще одного подхода является механохимическая обработка ингредиентов в различного рода мельницах, дезинтеграторах и т.д. [15-19]. Следует отметить, что механохимические способы активации компонентов полимерных композиций в большинстве своем являются достаточно энергозатратными, требуют использования оборудования, обеспечивающего высокоскоростные механические, высокотемпературные и др. воздействия на обрабатываемые продукты. В связи с этим разработку более экономичных способов следует рассматривать как актуальную задачу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были выбраны резиновые смеси на основе синтетического 1,4-*цис*-изопренового каучука СКИ-3, содержащие (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): технический углерод N 330 – 50,0; серу – 1,0; дифенилгуанидин (ДФГ) – 3,0; алтгакс – 0,6; белила цинковые – 5,0; стеарин – 1,0. Механохимическая обработка (МХО) компонентов ВГ осуществлялась путем их обработки в аппарате, представляющем собой камеру (реак-

тор), окруженную электромагнитной катушкой, на которую подается напряжение 220 В с частотой электрического тока 50 Гц, индукцией переменного магнитного поля 0,3 Тл, напряженностью магнитного поля 450 А/см, создаваемого магнитными элементами, изготовленными из магнитотвердого материала. При включении индуктора в электрическую сеть рабочие элементы подвергаются воздействию магнитного поля и приводятся в интенсивное хаотическое движение с передачей энергии частицам порошкообразных материалов в течение двух минут [20]. Обработке подвергали отдельно взятые белила цинковые, смесь ускорителей вулканизации, а также одновременно все ингредиенты, входящие в состав вулканизирующей группы (серу, ускорители, белила цинковые, стеарин). Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах с одинаковым температурным режимом и продолжительностью. Было изготовлено 3 серии смесей, отличавшихся сроком хранения обработанных компонентов. При изготовлении первой серии ингредиенты вводили в смеси непосредственно сразу после МХО, в рамках второй серии – через 7 сут. и в третьем случае – по истечении 30 сут. после обработки. Вулканизационные характеристики смесей оценивали по реометрическим кривым, снятым на виброреометре MDR-2000 в изотермическом режиме. Сравнительную оценку эффективности МХО проводили с помощью отношения ( $\Delta$ ) показателя резиновой смеси или резины, содержащей обработанные компоненты, к аналогичному показателю эталона (смеси или резины с компонентами, не подвергавшимися МХО):

$$\Delta M_L = \frac{M_{L_{МХО}}}{M_{L_{Эталон}}},$$

где  $M_L$  – минимальный крутящий момент.

Эталонные смеси готовились для каждой из трех серий экспериментов, соответствовавших разным срокам хранения обработанных продуктов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из данных табл. 1, предварительная механохимическая обработка компонентов ВГ способствует некоторому увеличению минимального крутящего момента  $M_L$ , коррелирующего с вязкостью резиновых смесей. Одной из причин увеличения  $M_L$ , по всей вероятности, является образование на стадии смешения дополнительного количества локальных сшивок в каучуковой матрице и на границе каучук – наполнитель, на основе чего можно прогнозировать повышение когезионной прочности смесей. В пользу увеличения числа локальных сшивок свидетель-

ствует уменьшение тангенса угла механических потерь при достижении минимальной вязкости  $tg\delta @M_L$  (рисунок).

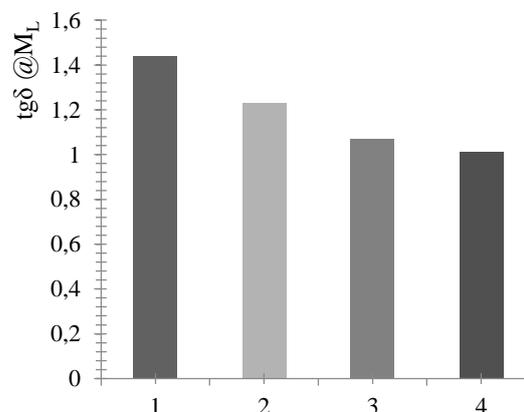


Рис. Изменение тангенса угла механических потерь в момент достижения минимальной вязкости: 1 - компоненты без МХО (эталон); обработке подвергнуты: 2 – белила цинковые; 3 - альтакс и ДФГ; 4 - сера, альтакс, ДФГ, белила цинковые, стеарин  
Fig. Change in the tangent of the angle of mechanical losses at the moment of attaining the minimum viscosity: 1 - components without MCP (standard); subjected to processing: 2 - white zinc; 3 - altax and DFG; 4 - sulfur, altax, DFG, zinc white, stearin

Таблица 1

Относительное изменение реометрических характеристик модельных резиновых смесей на основе SKI-3 под влиянием механохимической обработки компонентов ВГ при разной продолжительности их хранения (температура испытания 155 °С)  
Table 1. Relative change in rheometric characteristics of model rubber compounds based on SKI-3 under the influence of mechanochemical processing of components of the vulcanizing group at different storage times (test temperature is 155 °C)

Компоненты, подвергнутые МХО	Показатель	Продолжительность хранения компонентов, подвергнутых МХО, сут		
		0	7	30
Эталон	$M_L$ , дН·м	0,68	0,75	0,73
	$(M_H - M_L)$ , дН·м	11,77	12,06	11,44
	$t_{SI}$ , мин	0,44	0,43	0,45
	$R_{h\text{ ОП}}$ , дН·м / мин	14,58	14,71	14,24
Белила цинковые	$\Delta M_L$	1,46	1,32	1,23
	$\Delta (M_H - M_L)$	1,05	1,04	1,02
	$\Delta t_{SI}$	1,00	0,98	0,96
	$\Delta R_{h\text{ ОП}}$	1,16	1,13	1,06
Альтакс и ДФГ	$\Delta M_L$	2,00	1,52	1,51
	$\Delta (M_H - M_L)$	1,06	1,04	1,03
	$\Delta t_{SI}$	0,98	0,95	0,98
	$\Delta R_{h\text{ ОП}}$	1,25	1,21	1,16
Сера, альтакс, ДФГ, белила цинковые, стеарин	$\Delta M_L$	2,22	2,00	1,81
	$\Delta (M_H - M_L)$	1,08	1,08	1,03
	$\Delta t_{SI}$	0,95	0,95	0,93
	$\Delta R_{h\text{ ОП}}$	1,36	1,26	1,23

МХО как одного из компонентов (белил цинковых), так и ускорителей либо всей вулканизирующей группы, повышает активность последней, что выражается в сокращении индукционного периода  $t_{SI}$ , повышении максимума скорости химического сшивания в основном периоде вулканизации  $R_{h\text{оп}}$  и степени сшивания, которую косвенно оценивали по разности между максимальным и минимальным крутящим моментами ( $M_H - M_L$ ). При этом темп роста  $M_L$ ,  $R_{h\text{оп}}$ , ( $M_H - M_L$ ) и темп снижения  $t_{SI}$  экспериментальных смесей по сравнению с эталоном в пределах одного и того же срока хранения обработанных компонентов выше, если обработаны ускорители и вся вулканизирующая группа. С увеличением продолжительности хранения обработанных ингредиентов можно отметить тенденцию к уменьшению степени проявления отмеченных эффектов, что указывает на некоторое снижение вулканизационной активности смесей.

Существенно, что механохимическая обработка ускорителя и, в особенности, всей вулканизирующей группы позволяет повысить стойкость резин к реверсии в поствулканизационном периоде (табл. 2), которую оценивали по времени  $t_r$ , мин, от начала испытания до достижения значения крутящего момента, которое на 10% меньше  $M_H$ . Этот эффект имеет место во всех трех сериях смесей. Можно отметить тенденцию к снижению стойкости резин к реверсии с увеличением срока хранения обработанных ингредиентов, за исключением случая, когда обработана вся вулканизирующая группа.

Вулканизаты смесей с компонентами, подвергнутыми МХО, вследствие более высокой степени химического сшивания, отличаются более высокими значениями условного напряжения при 100% удлинении  $f_{100}$ , условной прочности при растяжении  $f_p$  и более низким относительным удлинением при разрыве  $\varepsilon_p$  (табл. 3). Продолжительность хранения не оказывает существенного влияния на  $f_p \cdot f_{100}$  с увеличением срока хранения обработанных компонентов изменяется симбатно, а  $\varepsilon_p$  – антибатно разности ( $M_H - M_L$ ).

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, предварительная механохимическая обработка компонентов серной вул-

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фроликowa В.Г., Кавун М.М., Донская М.М.** Источники канцерогенных и токсических веществ в шинной промышленности. *Простор*. 2000. № 3. С. 65-74.
2. **Гришин Б.С.** Материалы резиновой промышленности: информационно-аналитическая база данных. Ч. 1. Казань: КГТУ. 2010. 505 с.

канизирующей группы позволяет повысить активность наполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 в основном периоде процесса вулканизации при сокращении индукционного периода, обеспечить достижение более высокой степени сшивания резин в области плато вулканизации и снизить склонность вулканизатов к реверсии.

Таблица 2

**Влияние механохимической обработки ингредиентов вулканизирующей группы и продолжительности их хранения на стойкость к реверсии наполненных вулканизатов (температура испытания 170 °С)**

**Table 2. The effect of mechanochemical processing of the ingredients of the vulcanizing group and the duration of their storage on the resistance to reversion of filled vulcanizates (test temperature is 170 °C)**

Компоненты, подвергнутые МХО	Продолжительность хранения компонентов, подвергнутых МХО, сут		
	0	7	30
Эталон	11,13	11,35	10,45
Белила цинковые	11,81	12,03	11,42
Альтакс и ДФГ	12,71	12,71	11,96
Сера, альтакс, ДФГ, белила цинковые, стеарин	12,85	12,65	12,10

Таблица 3

**Относительное изменение деформационно-прочностных свойств наполненных резин на основе СКИ-3 при одноосном растяжении под влиянием МХО компонентов вулканизирующей группы при различном сроке их хранения после обработки**

**Table 3. Relative change in the deformation-strength properties of filled rubbers based on SKI-3 at uniaxial tension under the influence of mechanochemical processing components of the vulcanizing group at different storage periods after processing**

Компоненты, подвергнутые МХА	Показатель	Продолжительность хранения компонентов, подвергнутых МХО, сут		
		0	7	30
Белила цинковые	$\Delta f_{100}$	1,08	1,05	1,03
	$\Delta f_p$	1,01	1,03	1,02
	$\Delta \varepsilon_p$	0,95	0,96	0,97
Альтакс и ДФГ	$\Delta f_{100}$	1,30	1,12	1,06
	$\Delta f_p$	1,03	1,04	1,02
	$\Delta \varepsilon_p$	0,94	0,95	0,96
Сера, альтакс, ДФГ, белила цинковые, стеарин	$\Delta f_{100}$	1,30	1,26	1,11
	$\Delta f_p$	1,01	1,02	1,03
	$\Delta \varepsilon_p$	0,89	0,95	0,95

#### REFERENCES

1. **Frolikova V.G., Kavun M.M., Donskoy M.M.** Sources of carcinogenic and toxic substances in the tire industry. *Prostor*. 2000. N 3. P. 65-74 (in Russian).
2. **Grishin B.S.** Materials of the rubber industry: information-analytical database. Ch 1. Kazan: KGTU. 2010. 505 p. (in Russian).

3. **Cho W.** Progressive severe lung injury by zinc oxide nanoparticles; the role of Zn<sup>2+</sup> dissolution inside lysosomes. *Part. Fibre Toxicol.* 2011. V. 8. P. 27–33. DOI: 10.1186/1743-8977-8-27.
4. **Глебова Ю.А.** Активирующее действие шунгита совместно с органическими солями цинка в резинах на основе ЭПДК. *Каучук и резина.* 2014. № 2. С. 34–36.
5. **Резниченко С.В., Морозов Ю.Л.** Большой справочник резинщика. Том 1. Резины и резинотехнические изделия. М.: ООО Изд. центр «Техинформ» МАИ. 2012. 744 с.
6. **Пичугин А.М.** Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение. 2008. 383 с.
7. **Мухутдинов А.А.** Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: Фэн. 1999. 400 с.
8. **Гришин П.В., Катнов В.Е., Степин Г.С.** Газофазный синтез композитных частиц со структурой ядро – оболочка на основе оксидов кремния (IV) и цинка. *Vestn. tekhnol. un-ta.* 2016. T. 19. № 14. С. 56–59.
9. **Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Вишневецкий К.В.** Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций. *Полимер. матер. и технол.* 2016. T. 2. № 3. С. 6–23.
10. **Воронцова Е.А., Ветoshкин А.Б., Соловьева О.Ю.** Свойства наполненных резиновых смесей и резин с оболочковыми активаторами вулканизации. *Каучук и Резина – 2019: традиции и инновации: Сб. матер. IX Всеросс. конф. с междунар. участием.* М.: КиР. 2019. С. 74.
11. **Шершнева В.А., Кузьмичева Г.М., Резниченко С.В.** К вопросу о природе активирующего действия шунгита при серной вулканизации эластомеров. *Каучук и резина.* 2012. № 2. С. 31–32.
12. **Шершнева В.А.** Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров. *Каучук и резина.* 2008. № 2. С. 12–14.
13. **Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф., Пименова Ю.А.** Особенности сшивания каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации. Минск: БГТУ. 2013. № 4. С. 121–125.
14. **Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р.** Технологические свойства шинных резиновых смесей с композиционным активатором. *Материалы. Технологии. Инструменты.* 2014. T. 19. № 3. С. 66–70.
15. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1978. 384 с.
16. **Болдырев В.В.** Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 342 с.
17. **Петрова Н.Н.** Механохимическая активация природных цеолитов как способ получения полифункциональных модификаторов резин. *Каучук и резина.* 2008. № 4. С. 17–22.
18. **Моисеевская Г.В., Шпаков М.Ю., Раздяконова Т.Н.** Об эффективности механоактивации шунгитового наполнителя резин марки таурит ТС-Д. Часть 1. Свойства шунгитового порошка. *Каучук и резина.* 2012. № 6. С. 14–16.
19. **Моисеевская Г.В., Шпаков М.Ю., Раздяконова Т.Н.** Об эффективности механоактивации шунгитового наполнителя резин марки таурит ТС-Д. Часть 2. Результаты испытаний шунгитовых наполнителей в резиновых смесях. *Каучук и резина.* 2012. № 6. С. 16–20.
20. **Цыбанов А.Н., Саповский А.А., Макаров В.М., Никитина Е.Л., Соловьева О.Ю.** Активация ингредиентов резиновых смесей. Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии: Сб. научных трудов II междунар. науч.-практ. конф. с научной школой для молодежи. Тверь: Твер. гос. техн. ун-т. 2016. С. 229–231.
3. **Cho W.** Progressive severe lung injury by zinc oxide nanoparticles; the role of Zn<sup>2+</sup> dissolution inside lysosomes. *Part. Fibre Toxicol.* 2011. V. 8. P. 27–33. DOI: 10.1186/1743-8977-8-27.
4. **Glebova Y.A.** Active action of shungite in conjunction with organic zinc salts in rubber based on EPDC. *Kauchuk Resina.* 2014. N 2. P. 34–36 (in Russian).
5. **Reznichenko S.V., Morozov Y.L.** The great reference of rubberman. V. 1. Rubber and rubber products. M.: Izd. tsentr Tekhinform MAI LLC. 2012. 744 p. (in Russian).
6. **Pichugin A.M.** Materials aspects of tire rubber creation. M.: Mashinostroenie. 2008. 383 p. (in Russian).
7. **Mukhutdinov A.A.** Environmental aspects of ingredient modification and tyre manufacturing technology. Kazan: Fen. 1999. 400 p. (in Russian).
8. **Grishin P.V., Katnov V.E., Stepin G.S.** Gas phase synthesis of composite particles with the structure of the nucleus - a shell based on silicon oxides (IV) and zinc. *Vestn. Tekhnol. Un-ta.* 2016. V. 19. N 14. P. 56–59 (in Russian).
9. **Prokopchuk N.R., Kayushnikov S.N., Vishnevski K.V.** Technologically active additives in the composition of elastomer compositions. *Polimer. Mater. Tekhnol.* 2016. V. 2. N 3. P. 6–23 (in Russian).
10. **Vorontsova E.A., Vetoshkin A.B., Solovyova O.Y.** Properties filled with rubber mixtures and rubbers with shell activators of vulcanization. *Rubber and Rubber - 2019: Tradition of Innovation: Coll. of materials of IX All-Russian conf. with internar. participation.* M.: KiR. 2019. P. 74 (in Russian).
11. **Shershnev V.A., Kuzmicheva G.M., Reznichenko S.V.** To the question of the nature of activating the action of shungite in sulfur vulcanization of elastomers *Kauchuk Resina.* 2012. N 2. P. 31–32 (in Russian).
12. **Shershnev V.A.** Activating the action of shungite in the process of vulcanization of butadien-nitril elastomers. *Kauchuk Resina.* 2008. N 2. P. 12–14 (in Russian).
13. **Karmanova O.V., Shutilin Yu.F., Pimenova Yu.A.** Features of cross-linking rubbers in the presence of composite activators of vulcanization. Minsk: BGTU. 2013. N 4. P. 121–125 (in Russian).
14. **Kayushnikov S.N., Prokopchuk N.R.** Technological properties of tire rubber mixtures with compositional activator. *Mater. Tekhnol. Instr.* 2014. V. 19. N 3. P. 66–70 (in Russian).
15. **Baramboim N.K.** Mechanochemistry of high molecular compounds. M.: Khimiya. 1978. 384 p. (in Russian).
16. **Boldyrev V.V.** The fundamentals of mechanical activation, mechanochemical synthesis and mechanochemical technologies. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN. 2009. 342 p. (in Russian).
17. **Petrova N.N.** Mechanochemical activation of natural zeolites as a way of obtaining polyfunctional rubber modifiers. *Kauchuk Resina.* 2008. N 4. P. 17–22 (in Russian).
18. **Moiseevskaya G.V., Shpakov M.Y., Razdiakonova T.N.** On the effectiveness of mechanoactivation of shungite rubber filler brand taurite TS-D. Part 1. Properties of shungite powder. *Kauchuk Resina.* 2012. N 6. P. 14–16 (in Russian).
19. **Moiseevskaya G.V., Shpakov M.Y., Razdiakonova T.N.** On the effectiveness of mechanoactivation of shungite rubber filler of taurite TS-D brand. Part 2. Results of tests of shungite fillers in rubber mixtures. *Kauchuk Resina.* 2012. N 6. P. 16–20 (in Russian).
20. **Tsybanov A.N., Sapovsky A.A., Makarov V.M., Nikitina E.L., Solovyova O.Y.** Activation of ingredients of rubber mixtures. Current problems of safety of life and ecology: Coll. Scientific Works. II Internar. Science.-Practical Conf. with a Science School for Young People. Tver: Tver. Gos. Tekhn. Un-t. 2016. P. 229–231 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 18.11.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 20.03.2020