

УДК 678.011
МРНТИ 61.63.29

DOI: <https://doi.org/10.37788/2024-2/166-174>

В.В. Боброва^{1*}, А.В. Касперович¹, Е.В. Точилин²

¹Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь

*(e-mail: bobrova@belstu.by)

Модификация эластомерных композиций на гамма-установке с источником ⁶⁰Co

Аннотация

Данная работа содержит результаты научно-исследовательской работы, направленные на повышение ходимости протектор-беговой части летней легкой шины путем ее физической модификации – облучение γ -квантами с различной дозой воздействия на эластомерные композиции. Основной целью данной работы является установление влияния различных доз γ -квантов на физико-механические и структурные свойства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления протектора летних легковых шин с различной степенью сшивания макромолекул (t80 и t90). При проведении экспериментальных исследований использовались современные технологии и оборудование. Исследования выполнялись стандартизированными методами технологических, физико-механических и структурных свойств эластомерных композиций. В рамках проведенных исследований были изготовлены образцы эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения и проведена их модификация путем радиационного облучения γ -квантами. На основе проведенных исследований было установлено, что применение технологии радиационной модификации эластомерных композиций γ -квантами в различных дозах фактически не оказывает существенного влияния на физико-механические и структурные характеристики резин с оптимальной степенью сшивания. В тоже время, также было установлено, что модификация эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения, предназначенных для изготовления протектора легкой шины, со степенью сшивания макромолекул t80, позволяет получать резины с удовлетворительным комплексом свойств.

Ключевые слова: эластомерные композиции, каучуки общего назначения, протектор, ионизирующее излучение.

Введение

Свойства полимеров, такие как гибкость, вязкоупругость, прочность на разрыв, высокоэластичность и т.д., основаны на их длинноцепочечной макромолекулярной структуре. Модификация физических и химических свойств полимеров и материалов на их основе необходима для точечного изменения их свойств. Включение изолирующих частиц, химических добавок, пластификаторов, изготовление полимерных смесей, воздействие на полимеры высокоэнергетического излучения и т.д. [1 - 4] – лишь некоторые из методов, которые используются для специфической модификации свойств, необходимых для селективного применения. Обнаружено, что высокоэнергетическое излучение, а именно гамма-кванты, электронные лучи, УФ-излучение и другие, вызывает значительные изменения в микроструктурах полимеров при контролируемом и оптимизированном воздействии. Сообщается, что ионизирующее излучение изменяет микроструктурный рисунок полимерной матрицы за счет образования новых функциональных групп, перестройки связей, разрыва и/или сшивания цепей, дегградации, окисления, фрагментации и другие [5 – 8]. В результате этих морфологических изменений изменяются реологические, механические и электрические свойства материалов.

В процессе радиационной обработки эластомерных композиций параллельно могут протекать два основных процесса – сшивание молекулярных цепей и реакция разрушения [9, 10]. Преобладание каждого из данных процессов зависит от структуры каучука, наличия различных добавок, дозы облучения и условий окружающей среды [8]. Ввиду вышеизложенного, в данной работе представляло интерес изучить процессы, протекающие в

эластомерных композициях под действием гамма-облучения (γ -кванты) за счет изготовления резин с различной степенью сшивания макромолекул (t_{90} – оптимальная степень вулканизации и t_{80} – степень вулканизации составляет 80%).

Ранее [11] проводились исследования теплофизических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций для протектора карьерных шин после воздействия различных доз ионизирующего излучения (ускоренных электронов). Установлено, что модификация композиций данным видом облучения способствует улучшению износостойкости резин и уменьшению теплообразования в объеме изделия.

Цель данной работы – установление влияния различных доз γ -квантов на упруго-прочностные и структурные свойства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления протектора летних легковых шин с различной степенью сшивания (t_{80} и t_{90}).

Материалы и методы

Исследования свойств эластомерных композиций выполнялись в лабораториях на кафедре полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», модификация резин ионизирующим излучением выполнялась в государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению».

В качестве объектов исследования выступали промышленные эластомерные композиции на основе комбинации синтетического изопренового (СКИ-3), бутадиенового (СКД) и бутадиен-стирольного (БСК) каучуков общего назначения (таблица 1).

Таблица 1 – Рецепт эластомерных композиций для протектора летней легковой шины

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	50,0
СКД	20,0
БСК	30,0
Сера	1,8
Масло И-40	17,5
Наполнитель N339	65,0
Остальные ингредиенты	35,4
Итого	221,3

Упруго-прочностные свойства при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [12]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 72 ± 1 ч оценивали по ГОСТ 9.024–74 [13]. По кинетическим кривым процесса вулканизации, полученных на реометре марки ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 [14], определяли параметры, характеризующие вулканизационные и реологические свойства резиновых смесей. Вулканизацию эластомерных композиций на основе каучука общего назначения БСК проводили при температуре 143°C в течение 90 мин. Плотность поперечного сшивания по методу равновесного набухания определяли в соответствии с ГОСТ 9.030–74 [15]. Твердость по Шору А оценивали в соответствии с ГОСТ 263–75 [16].

Результаты

Фундаментальным принципом вулканизации является образование химических поперечных связей между макромолекулами каучука, которые приводят к образованию трехмерной сетки резиновой матрицы в результате реакций между функциональными группами эластомерных цепей и вулканизирующими агентами. В сшитой вулканизационной сетке физические связи также присутствуют в виде водородных связей, полярных сил между эластомерными цепями и различных внутримолекулярных и межмолекулярных переплетений. Эта сетка может удерживать цепи в нужном положении после воздействия длительных деформационных усилий, обеспечивая тем самым требуемую стабильность формы изделий [17].

С целью установления зависимости между степенью вулканизации и физико-механическими характеристиками вулканизатов, на основе исследуемой эластомерной композиции, определяли параметры вулканизации при t_{80} и t_{90} . При проведении испытаний на

вибрационном реометре материал подвергается постоянным знакопеременным сдвиговым деформациям, что позволяет записать в процессе испытания одного образца непрерывную кривую изменения свойств материала (рисунок 1), отражающую не только изменение пластоэластических характеристик резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики.

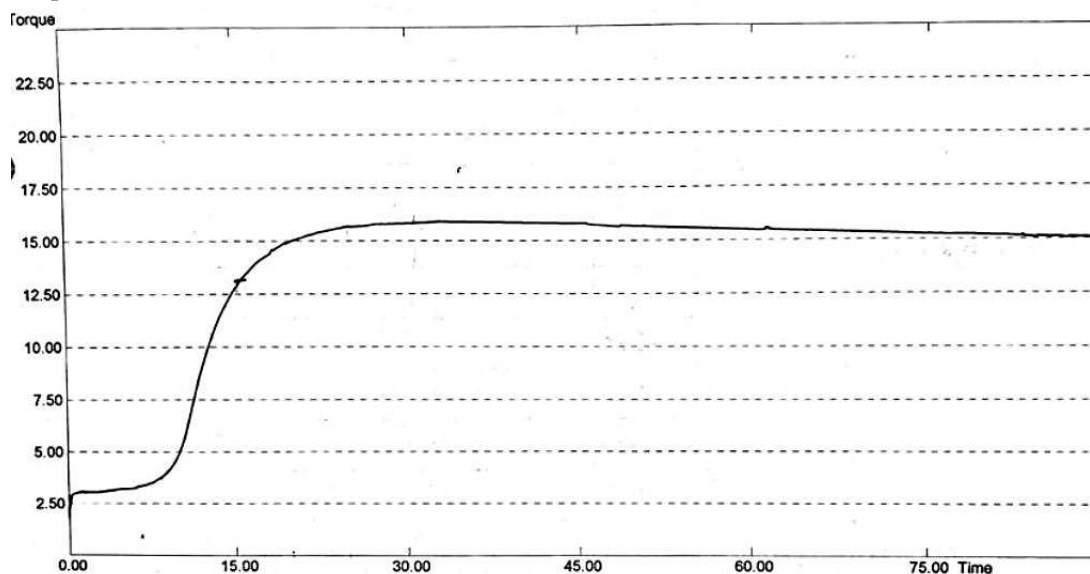


Рисунок 1 – Реограмма испытания резиновой смеси, на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД+БСК

Для изготовления образцов эластомерных композиций с различной степенью сшивания макромолекул определяли основные кинетические параметры процесса вулканизации резиновой смеси на основе СКИ-3+СКД+БСК (таблица 2).

Таблица 2 – Кинетические параметры вулканизации исследуемых резин

Образец	ML, дН·м	MH, дН·м	ts2, мин	tc(90), мин
Резиновая смесь на основе БСК	2,6	15,9	9,9	18,6

Примечания:

1 ML – минимальный крутящий момент, дН·м;

2 MH – максимальный крутящий момент, дН·м;

3 ts2 – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин;

4 tc(90) – оптимальное время вулканизации, мин.

Большинство изделий из эластомеров при эксплуатации подвергается воздействию механических сил. Способность материалов сопротивляться механическим воздействиям определяется комплексом эксплуатационных свойств. На данное сопротивление большое влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизующей системы и характер образующихся при вулканизации структур [20].

Для оценки влияния гамма-излучения на свойства исследуемых резин с различной степенью сшивания поперечных связей (t_{80} и t_{90}) были определены физико-механические показатели вулканизатов, а именно условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), а также твердость по Шору А (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе СКИ-3+СКД+БСК со степенью сшивания t_{80} и t_{90}

Доза облучения, кГр	f_p , МПа		ϵ_p , %		Твердость по Шору А, усл. ед. Шор	
	t_{80}	t_{90}	t_{80}	t_{90}	t_{80}	t_{90}
0	11,2	15,6	500	500	57	59
10	14,2	15,2	490	480	59	60
20	14,1	14,7	470	470	59	62
30	15,5	14,7	440	440	61	62
40	15,4	15,2	430	420	62	60

Обсуждение

В ходе исследований определено, что оптимальное время вулканизации (t_{90}) исследованных резин составляет 18,6 мин, а t_{80} – 16,5 мин.

Модификация исследуемых эластомерных композиций осуществлялась на гамма-установке «Исследователь», с источником ^{60}Co , с мощностью экспозиционной дозы 3,7 кГр/час, используя междозовый интервал 10 кГр – 10, 20, 30, 40 кГр.

Также установлено, что воздействие γ -квантов на эластомерные композиции со степенью сшивания t_{80} способствует увеличению условной прочности при растяжении на 21,1–27,7% по сравнению с образцом без радиационной модификации и, как следствие к падению эластических показателей до 14,0%. С увеличением условной прочности исследуемых резин после облучения во всех исследуемых дозировках увеличилась твердость по Шору А до 5 усл. ед. Выявленный характер изменения физико-механических показателей резин после воздействия ионизирующего облучения, вероятно, обусловлен тем, что для предсказания поведения карбоцепных полимеров при действии ионизирующего излучения пользуются эмпирическим правилом [18], согласно которому полимеры типа $\sim\text{CH}_2\text{--CH}\dot{\text{R}}\sim$, т. е. содержащие водород у каждого С-атома, преимущественно сшиваются, что и приводит к увеличению основных физико-механических показателей резин.

Определено, что показатель условной прочности при растяжении (f_p) эластомерных композиций со степенью сшивки t_{90} после воздействия γ -квантов фактически не изменяется (изменение составляет до 5,7%). Изменение показателя твердости по Шору А исследуемых резин после модификации находится в пределах погрешности согласно ГОСТ (изменение в пределах 3-х усл. ед.). В тоже время применение ионизирующего излучения приводит к снижению относительного удлинения при разрыве резин на основе комбинации каучуков до 16,0%, что, вероятно, обусловлено уменьшением энергии сульфидных связей, которые отвечают за прочностные показатели резин. Стоит отметить, что значение показателя f_p для композиции со степенью сшивания t_{80} , подвергшейся облучению дозами 30 и 40 кГр, фактически достигает значения аналогичного показателя резины со степенью сшивания t_{90} без модификации γ -квантами.

При тепловом старении исследуемых резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения структуры вулканизата при взаимодействии с кислородом и уменьшении активной части вулканизационной сетки. Одной из основных причин изменения различных свойств эластомерных композиций под воздействием повышенных температур является окисление и образование радикалов. При повышенных температурах происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия [19]. Стойкость вулканизатов на основе комбинации каучуков общего назначения с различной степенью сшивания и различной дозой облучения к тепловому старению оценивалась по изменению условной прочности при растяжении ($S\sigma$) и относительного удлинения при разрыве ($S\epsilon$) после старения в воздушной среде в течение 72 ч (таблица 4).

Определено, что эластомерных композиции, предназначенные для изготовления протектора легковых шин, как со степенью сшивания t_{90} , так и t_{80} , имеют фактически равнозначные значения упруго-прочностных показателей резин после теплового старения, что свидетельствует о том, что ионизирующее излучение не оказывает влияние на стойкость резин к воздействию повышенных температур и кислорода воздуха.

Таблица 4 – Упруго прочностные показатели и их изменение после теплового старения резин на основе СКИ-3+СКД+БСК со степенью сшивания t_{80} и t_{90}

Доза облучения, кГр	f_p , МПа		ϵ_r , %		S_σ , %		S_ϵ , %	
	t_{80}	t_{90}	t_{80}	t_{90}	t_{80}	t_{90}	t_{80}	t_{90}
0	10,7	10,8	170	160	-4,5	-30,8	-66,0	-68,0
10	10,8	10,1	170	170	-23,9	-33,6	-65,3	-64,6
20	10,4	10,5	160	180	-26,2	-28,6	-66,0	-61,7
30	10,7	10,5	170	170	-31,0	-28,6	-61,4	-61,4
40	10,7	10,0	190	170	-30,5	-34,2	-55,8	-59,5

Ввиду существенных изменений упруго-прочностных свойств исследуемых резин до теплового старения после воздействия γ -квантов, представляло интерес изучить структуры эластомерных композиций. В таблице 5 представлены результаты исследования показателей пространственной сетки вулканизатов с различной степенью сшивания на основе комбинации каучуков.

Таблица 5 – Показатель пространственной сетки резин на основе СКИ-3+СКД+БСК

Доза облучения, кГр	Степень сшивания t_{80}			Степень сшивания t_{90}		
	Мс, кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$v \cdot 10^4$, моль/см ³	Мс, кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$v \cdot 10^4$, моль/см ³
0	6728,5	8,1	1,4	6637,0	8,2	1,4
10	6734,2	8,1	1,4	6699,1	8,2	1,4
20	6625,9	8,2	1,4	6660,0	8,2	1,4
30	6538,2	8,4	1,4	6751,0	8,1	1,3
40	6631,1	8,2	1,4	6631,1	8,2	1,4

Примечания:

1 Мс – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль;

2 n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³;

3 v – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Результаты определения показателей пространственной сетки резин на основе каучуков общего назначения до теплового старения после воздействия ионизирующего излучения, выявили, что модификация исследуемых резин со степенью сшивания t_{80} γ -квантами приводит к некоторому (до 3,6%) увеличению количества поперечных связей (n) вулканизатов по сравнению с исходной композицией, особенно при модификации исследуемых резин дозой 30 кГр. В случае композиций со степенью сшивания t_{90} данный показатель фактически не изменяется. Характер изменения структуры вулканизатов при степени сшивания t_{80} обусловлен вероятной активацией недовулканизованных макромолекул каучука с образованием свободных радикалов различной природы с последующей их рекомбинацией и образованием новых связей.

Заключение

Таким образом, установлено, что применение технологии радиационной модификации эластомерных композиций γ -квантами в различных дозах фактически не оказывает существенного влияния на физико-механические и структурные характеристики резин с оптимальной степенью сшивания. В тоже время, модификация эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения, предназначенных для изготовления протектора легковой шины, со степенью сшивания макромолекул t_{80} , позволяет получать резины с удовлетворительным комплексом свойств. Для установления более точных доз облучения необходимых для улучшения эксплуатационных свойств, будут проводиться работы по изучению влияния γ -квантов на такие показатели резин на основе каучуков общего назначения как истираемость, сопротивление разрастанию трещин и теплообразование.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Influence of gamma irradiation on the molecular weight distribution and related properties of a polymer: study through simulation and experiment / M. Saha [et al.] // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. 23, no. 2. URL: <https://www.researchgate.net/publication/268806977> (дата обращения: 13.02.2024).
- 2 Irradiated chitosan nanoparticle as a water-based antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold nanoplatfoms / W. Pasanphan [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2015. Vol. 106. P. 360–370. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.08.
- 3 Comparison of Molecular Structure and Rheological Properties of Electron-Beam- and Gamma-Irradiated Polypropylene / D. Auhl [et al.] // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, no. 4. P. 2057–2065. DOI :10.1021/ma202265w.
- 4 Influence of the CO₂ Antisolvent Effect on Ultrasound-Induced Polymer Scission Kinetics / M. W. A. Kuijpers [et al.] // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, no. 4. P. 1493–1499. DOI: 10.1021/ma048895d.
- 5 Radiation-induced degradation and crosslinking of poly(ethylene oxide) in solid state / Zainuddin [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. Vol. 253. P. 339–344.
- 6 Examination of Changes in the Morphology of Lignocellulosic Fibers Treated with e-Beam Irradiation / U. Gryczka [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2014. Vol. 94. P. 226–230. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.07.007.
- 7 Abiona A. A., Osinkolu A. G. Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. *International Journal of Physical Science*. 2010. Vol. 5. P. 960–967.
- 8 Kempner E. S. Direct effects of ionizing radiation on macromolecules. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49, no. 12. P. 827–831. DOI: 10.1002/polb.22250.
- 9 Şen M., Aksüt D., Karaağaç B. The effect of ionizing radiation on the temperature scanning stress relaxation properties of nitrile-butadiene rubber elastomers reinforced by lignin. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 168. URL: <https://www.researchgate.net/publication/337356444> (дата обращения: 15.02.2024).
- 10 Głuszewski W. The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers. *Polimery*. 2019. Vol. 64. P. 703–709.
- 11 Elastomer modification by means of ionizing radiation / V. Bobrova [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Slovakia, 2019. Vol. 776, no. 1. URL: <https://www.researchgate.net/publication/340387794> (дата обращения: 26.02.2024).
- 12 Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
- 13 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
- 14 Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
- 15 Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030-74. М.: Стандартиформ, 2006. 10 с.
- 16 Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7с.
- 17 Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview // *Chemical Papers* – 2016. – Vol. 70. P. 1533–1555.
- 18 Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. Учеб. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1988. — 320 с
- 19 Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

REFERENCES

- 1 Saha M., Mukhopadhyay M., Ray R., Ballabh T. K., Tarafdar, S. Influence of gamma irradiation on the molecular weight distribution and related properties of a polymer: study through simulation and experiment. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 23, no. 2. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/268806977> (accessed: 13.02.2024).
- 2 Pasanphan W., Rattanawongwiboon T., Choofong S., Güven O., Katti K. K. Irradiated chitosan nanoparticle as a water-based antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold

- nanoplatfroms. Radiation Physics and Chemistry, 2015, vol. 106, pp. 360–370. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.08.
- 3 Auhl D., Stadler F. J., Münstedt H. Comparison of Molecular Structure and Rheological Properties of Electron-Beam- and Gamma-Irradiated Polypropylene. Macromolecules, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 2057–2065. DOI: 10.1021/ma202265w
- 4 Kuijpers M. W. A., Prickaerts R. M. H., Kemmere M. F., Keurentjes J. T. F. Influence of the CO₂Antisolvent Effect on Ultrasound-Induced Polymer Scission Kinetics. Macromolecules, 2005, vol. 38, no. 4, pp. 1493–1499. DOI: 10.1021/ma048895d.
- 5 Zainuddin, Albinska J., Ulański P., Rosiak J. M. Radiation-induced degradation and crosslinking of poly(ethylene oxide) in solid state. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, vol. 253, pp. 339–344.
- 6 Gryczka U., Migdal W., Chmielewska D., Antoniuk M., Kaszuwara W., Jastrzebska A., Olszyna A. Examination of Changes in the Morphology of Lignocellulosic Fibers Treated with e-Beam Irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 2014, vol. 94, pp. 226–230. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.07.007.
- 7 Abiona A. A., Osinkolu A. G. Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. International Journal of Physical Science, 2010, vol. 5, pp. 960–967.
- 8 Kempner E. S. Direct effects of ionizing radiation on macromolecules. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, vol. 49, no. 12, pp. 827–831. DOI: 10.1002/polb.22250.
- 9 Şen M., Aksüt D., Karaağaç B. The effect of ionizing radiation on the temperature scanning stress relaxation properties of nitrile-butadiene rubber elastomers reinforced by lignin. Radiation Physics and Chemistry, 2019, vol. 168. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/337356444> (accessed: 15.02.2024).
- 10 Głuszeński W. The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers. Polimery, 2019, vol. 64, pp. 703–709.
- 11 Bobrova V., Kasperovich A., Mozyrev A., Krmela J., Krmelova V. Elastomer modification by means of ionizing radiation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Slovakia, 2019, vol. 776, no. 1. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/340387794> (accessed: 26.02.2024).
- 12 GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
- 13 GOST 9.024–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
- 14 GOST 12535–84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics using a vulcanometer: ГОСТ 12535–84. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
- 15 GOST 9.030–74. Rubber. Test methods for resistance in an unstressed state to the effects of liquid aggressive media. Moscow, Standartiform Publ., 2006. 10 p. (In Russian).
- 16 GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
- 17 Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. Chemical Papers, 2016, vol. 70, pp. 1533–1555.
- 18 Ivanov V.S. Radiation chemistry of polymers. Textbook manual for universities. – L.: Chemistry, 1988. – 320 p.
- 19 Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. Structure and properties of elastomer-based materials. Kirov, VyatGU Publ.; Omsk, filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).