Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET ISSN 2226-910X E-ISSN 2310-1202
DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2026-1-250-266 Оригинальная статья/Research article
УДК 691.17 Open Access Available online at vestnik-vsuet.ru

Рецептурно-технологические решения по управлению морфологической структурой вспененных эластомерных материалов на основе СКЭПТ

Алексей М. Толстов [1] tolstovalex2029@gmail.ru 0000-0003-2266-9613
Юлия А. Наумова [1] naumova_yulia@mail.ru 0000-0001-9968-8244
Елена Г. Поповских [2] epopovskikh@bk.ru 0009-0009-9115-5131
Артём С. Трусов [1] trusoff.artyom2015@ya.ru 0009-0005-1758-3366

1 Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, пр-т Вернадского, 78, г. Москва, 119454, Россия
2 ООО Гавари Групп, ул. Ленина, д. 87, пгт Обухово, 142440, Россия

Аннотация. Исследовано влияние рецептурно-технологических параметров на формирование морфологической структуры открытопористых эластомерных материалов (ОПЭМ) на основе этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ), предназначенных для сорбции нефтепродуктов. В качестве ключевого подхода использована двухстадийная технология вспенивания, обеспечивающая температурное и временное разделение процессов газовыделения и вулканизации. На первой стадии при 120 °С и избыточном давлении происходило разложение низкотемпературного порообразователя (бикарбонат натрия, БКН), что закладывало основу открытой макропористой структуры. На второй стадии при 180 °С и атмосферном давлении осуществлялся основной рост пор за счет разложения высокотемпературного порообразователя (азодикарбонамида) и фиксация структуры вулканизационной сетки. Установлено, что морфология материала (от квазисферической до стохастически-трабекулярной) и доля открытых пор (от 1 до 91%) определяются концентрацией БКН (2–10 масс.ч.) и длительностью первой стадии (5–9 мин). Показано, что трабекулярная структура с высокой извилистостью поровых каналов демонстрирует максимальную сорбционную емкость (до 17.5 г/г для масла 15W40) и эффективно удерживает сорбат за счет капиллярных сил. Выявлена склонность материала к набуханию в углеводородах, что ограничивает его ресурс при многократных циклах «сорбция-отжим». Разработанное решение открывает путь к целенаправленному проектированию структуры ОПЭМ с заданными сорбционными свойствами.

Ключевые слова: открытопористые эластомерные материалы, этилен-пропилен-диеновый каучук, двухстадийное вспенивание, нефтесорбент .

Formulation and Technological Approaches for Controlling the Morphological Structure of Foamed Elastomeric Materials Based on EPDM

Aleksey M. Tolstov [1] tolstovalex2029@gmail.ru 0000-0003-2266-9613
Yulia A. Naumova [1] naumova_yulia@mail.ru 0000-0001-9968-8244
Elena G. Popovskikh [2] epopovskikh@bk.ru 0009-0009-9115-5131
Artem S. Trusov [1] trusoff.artyom2015@ya.ru 0009-0005-1758-3366

1 Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky Av., 78, Moscow, 119454, Russia
2 , Limited Liability Company Gavary Group, Lenina St., Building 87, uts Obukhovo, 142440, Russia

Abstract. The influence of formulation and technological parameters on the formation of the morphology of open-cell elastomeric materials based on ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), intended for the sorption of petroleum products, was investigated. A two-stage foaming technology, providing temporal and temperature separation of gas evolution and vulcanization processes, was employed as the key approach. In the first stage at 120°C and excess pressure, decomposition of the low-temperature blowing agent (sodium bicarbonate, SB) occurred, laying the foundation for an open macroporous structure. In the second stage at 180°C and atmospheric pressure, the main pore growth proceeded via the high-temperature blowing agent (azodicarbonamide) with simultaneous structure fixation by the vulcanization network. It was established that the material's morphology (ranging from quasi-spherical to stochastically trabecular) and the fraction of open pores (from 1 to 91%) are determined by the SB concentration (2–10 phr) and the duration of the first stage (5–9 min). It was shown that the trabecular structure with high tortuosity of pore channels exhibits maximum sorption capacity (up to 17.5 g/g for 15W40 oil) and effectively retains the sorbate due to capillary forces. A tendency of the material to swell in hydrocarbons was identified, which limits its service life during multiple "sorption-pressing" cycles. The developed solution paves the way for the targeted design of structure with predetermined sorption properties.

Keywords: open-cell elastomeric materials, ethylene-propylene-diene rubber, EPDM, two-stage foaming, oil sorbent.

Для цитирования
Толстов А.М., Наумова Ю.А., Поповских Е.Г., Трусов А.С. Рецептурно-технологические решения по управлению морфологической структурой вспененных эластомерных материалов на основе СКЭПТ // Вестник ВГУИТ. 2026. Т. 88. № 1. С. 250–272. doi:10.20914/2310-1202-2026-1-250-266

For citation
Tolstov A.M., Naumova Y.A., Popovskikh E.G., Trusov A.S. Formulation and Technological Approaches for Controlling the Morphological Structure of Foamed Elastomeric Materials Based on EPDM. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2026. vol. 88. no. 1. pp. 250–266. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2026-1-250-266

© 2026, Толстов А.М.. и др. / Tolstov A.M. et al.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

Ключевыми характеристиками синтетического полимерного нефтесорбента, которые свидетельствуют о его эффективности являются: маслоемкость, гидрофобность, скорость впитывания нефтепродуктов, кратность применения и др. [1–3]. Данные показатели определяются, прежде всего, двумя важнейшими факторами – природой сорбента и его морфологической структурой. Чтобы обеспечить эффективность работы нефтесорбента и в полной мере реализовать потенциал данных факторов требуется реализация совокупности методов и инструментов, последовательности изысканий, содержащих в себе научные знания, т. е. технологии.

Целью данной работы являлось исследование влияния рецептурно-технологических параметров на закономерности формирования морфологической структуру открытопористых эластомерных материалов (ОПЭМ) на основе СКЭПТ для производства нефтесорбирующих материалов. ОПЭМ получали по технологии двухстадийного вспенивания в пресс-форме, где первый этап осуществляется на прессу с избыточным давлением на резиновую смесь, второй – путем продолжения процесса вспенивания в печи при атмосферном давлении (рисунок 1).

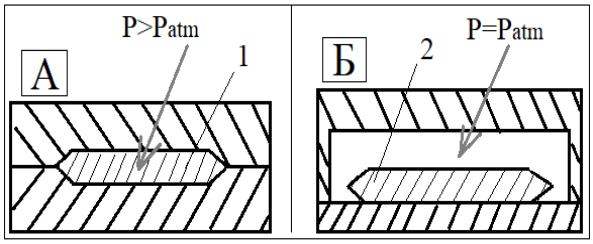


Рисунок 1. Схема прессования по двухстадийной технологии вспенивания в пресс-форме: А) – 1 стадия с избыточным давлением на резиновую смесь внутри пресс-формы при полном заполнении; Б) – 2 стадия при атмосферном давлении. 1 – резиновая смесь, 2 – полуфабрикат после 1 стадии вспенивания

Figure 1. Scheme of pressing using two-stage foaming technology: A) – 1 stage with excess pressure on the rubber mixture inside the mold when completely filled; B) – 2 stage at atmospheric pressure. 1 – rubber mixture, 2 – semi-finished product after 1 stage of foaming

Процесс формирования пористых полимерных материалов включает три фундаментальные стадии: зарождение газовых пузырьков, их рост и стабилизацию ячеистой структуры [4, 5]. Ключевым фактором, определяющим конечную морфологию структуры эластомерного материала (размер пор, их распределение и открытость), является соотношение между скоростями образования газообразных продуктов при разложении порообразователя и сшивания полимерной матрицы при вулканизации [6, 7].

На основании полученных ранее данных [8] и анализа кинетики процессов были сформулированы основные требования для гарантированного получения равномерной открытопористой структуры: во-первых, скорость газовыделения должна существенно опережать скорость вулканизации. Второе необходимо условие – следует прерывать процесс вулканизации на стадии не полной, но достаточной для набора прочности густоты трехмерной сетки и продолжать процесс без давления.

Реализовать стабильную по размеру ячеек и распределению открытопористую структуру в рамках одностадийной технологии достаточно сложно, поскольку, чтобы обеспечить необходимые физико-механические характеристики и зафиксировать газо-ячеистую структуру требуется довести вулканизацию до оптимума. В работе [8] был проведен сравнительный анализ одно- и двухстадийного способов получения открытопористых эластомерных материалов на основе этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ). Было установлено, что именно двухстадийный режим с бинарной системой порообразователей позволяет направленно регулировать морфологию материала за счет температурного и временного разделения стадий вспенивания и вулканизации. Наибольшую сорбционную эффективность продемонстрировали образцы, полученные при температуре первой стадии 130 °С, что обеспечило формирование открытой макропористой структуры. Однако при плотности в 80 кг/м^3 вспененного материала, водопоглощение составило 420%, что соответствует 40% доли открытых пор. С функциональной точки зрения, закрытые поры представляют собой неиспользуемый для сорбции объем. Более того, изолированные газонаполненные полости выступают в роли структурного «балласта», увеличивая плавучесть и препятствуя эффективному погружению материала в сорбат. Следовательно, для достижения максимальной эффективности нефтесорбента долю закрытых пор в его структуре необходимо минимизировать, стремясь к нулевому значению.

При создании материала с абсолютно прогнозируемой структурой, но разными переменными в составе рецептуры, необходимо выявить более глубокие, фундаментальные принципы управления процессом. Оптимизация состава композиции (введение наполнителей, мягчителей, модификаторов) представляет собой сложную многопараметрическую задачу. Поэтому первым этапом данного исследования стала разработка упрощенной модельной композиции, позволяющей установить реперные зависимости между технологическими параметрами, реологическими свойствами смеси и формируемой пористой структурой, исключив влияние многочисленных добавок.

Первая стадия (низкотемпературная): проходится при температуре активации низкотемпературного порофора (НТП) и под высоким давлением (4–7 МПа). На этой стадии в подвулканизованной полимерной матрице происходит зародышеобразование и коалесценция пузырьков, что закладывает основу для открытой макропористой структуры. В исследовании была сформирована выборка из следующих НТП: карбонат и бикарбонат аммония (БКА), 4,4′-Оксибис-бензенсульфонилгидразид (ОБСГ) и бикарбонат натрия (БКН). Все эти вещества при разложении выделяют неполярные газы, которые хорошо растворяются в неполярном СКЭПТ каучуке, тем самым создавая большую диффузию в объеме резиновой смеси.

ОБСГ был отвергнут по причине экзотермической реакции – это могло негативно повлиять на преждевременную подвулканизацию, до момента полного разложения НТП. Также ОБСГ является очень дорогим порофором, что необходимо учитывать в условиях коммерческого промышленного производства.

Карбонат и бикарбонат аммония имеют ряд недостатков. Их температура разложения начинается от 35 °C, что является нетехнологичным при смешении ингредиентов резиновой смеси, где активно идут тепловыделения за счет сдвиговых деформаций [9]. В процессе термолиза (1, 2) выделяется огромное количество аммиака, что представляет большую угрозу здоровья.

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{T} 2NH_3 + CO_2\uparrow + H_2O \quad (1)$$

$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{T} NH_3 + CO_2\uparrow + H_2O \quad (2)$$

Существуют методы повысить термостойкость бикарбоната аммония, путем модификации его лимонной кислотой (3):

$$3(NH_4)_2CO_3 + 2C_6H_8O_7 \xrightarrow{T}$$
$$2(NH_4)_3C_6H_5O_7 + 3CO_2\uparrow + 3H_2O \quad (3)$$

Такая модификация повышает термостойкость КБА и смещает начальную температуру разложения в сторону высоких температур (90 °C – 110 °C). Конечными продуктами реакции являются цитрат аммония, вода и углекислый газ (около 95%). Однако, цитрат аммония является термически нестабильной солью и также при повышенной температуре (> 180 °C) может выделять аммиак:

$$NH_4)_3C_6H_5O_7 \rightarrow C_6H_8O_7 + 3NH_3\uparrow \quad (4)$$

Гидрокарбонат натрия является более безопасным порофором, который в ходе реакции разложения не образует токсичных веществ:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3(тв.) + CO_2\uparrow + H_2O \quad (5)$$

Карбонат натрия является термически устойчивой солью, которая остается абсолютно инертной в составе резиновой смеси. Это довольно распространенный неорганический порофор, который используется индивидуально или совместно с азодикарбонамидом [10]. Исходя из стехиометрического уравнения выделяется большое количество газа около 250 мл/г. Обычно БКН модифицируют лимонной кислотой [11–13] чтобы повысить температуру разложения. Это необходимо, если требуется вспенивать полиэтилены и полипропилен, а для этого температура его разложения должна быть выше температуры плавления пластиков. Однако, в нашем случае требуется менее высокая температура выделения газообразных продуктов, поэтому использовали БКН в чистом виде без дополнительной модификации.

За счет низкой температуры реакции и высокой скорости газовыделения [10] до момента образования вулканизационной сетки происходит диффузия газа в объеме полимерной смеси, что приводит к эффекту «рыхления» структуры.

Вторая стадия (высокотемпературная): осуществляется при температуре разложения высокотемпературного порофора (ВТП), атмосферном давлении и служит для основного роста, сформированных после перовой стадии, газовых пузырьков – окончательного вспенивания материала до заданной плотности и фиксации полученной структуры за счет достижения оптимума вулканизации полимерной матрицы, в стенках образованных ячеек.

Такой подход предоставляет максимальное количество степеней свободы для управления процессом: позволяя оптимизировать морфологическую структуру на стадии формирования пор и на последующей стадии фиксировать физико-механические свойства материала.

Материалы и методы

В работе использовали этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ) марки Keltan с содержанием этилиденнорборнена 8%, пропилена 55%, и вязкостью 60 ед. Муни, В состав композиций вводили: нафтеновое масло, технический углерод N330 (ТУ) (АО «ЯТУ имени В.Ю. Орлова»), тальк, азодикарбонамид (АДК) производства KUM YANG CO., LTD и бикарбонат натрия (БКН). Вулканизующая система включала серу и ускорители классов тиурама, тиазолов и дитиокарбамата цинка. В качестве активаторов и кикеров реакции разложения ВТП применялись коммерческие марки оксид цинка (ZnO) и стеариновая кислота (StAc). На основании этих ингредиентов были изготовлены маточная и модельная резиновая смеси.

Для исследования кинетики вспенивания и вулканизации использовали: реометр Foam Force Rheometer GT-M2000F. Для оценки реакции терморазложения порофора исследования проводили с использованием методов ТГА и ДСК, выполненные на приборе TGA/DSC3 Mettler Toledo, с условиями испытаний нагрева 10 °С/мин в среде воздуха. Для анализа морфологии и размера ячеек применяли микроскоп Levenhuk. Сорбирующие характеристики ОПЭМ исследовали по ГОСТ 33627–2015. В качестве сорбирующей жидкости использовали дизельное топливо и моторное масло 15W40 с плотностью 863 кг/м^3 и 881 кг/м^3 соответственно. Водопоглощение измеряли согласно стандарту ASTM 1056. Долю открытых пор для ОПЭМ рассчитывали по формуле (1):

$$V = \frac{(m1\text{-}m0)}{m0} * \frac{\rho 0}{(\rho 1 - \rho 0)}, \% \qquad (6)$$

где, m_0 – масса пробы до испытания, г; m_1 – масса пробы после испытания на водопоглощение, г; ρ_0 – плотность ОПЭМ, кг/м^3; ρ_1 – плотность воды, кг/м^3.

Плотность резиновой смеси и ОПЭМ определяли по ГОСТ 409–2017, на лабораторном плотномере VIBRA.

По методике ГОСТ Р 59112–2020 исследовали гель-золь фракцию вспененных вулканизатов. Коэффициент вспенивания вычисляли на пластометре типа ИИРТ, фиксируя перемещения штока.

Результаты и обсуждения

Разработка модельной композиции

В состав модельной смеси были включены только необходимые компоненты для осуществления процессов вулканизации и вспенивания: эластомерная основа (СКЭПТ), зародышеобразующий агент – тальк с рекомендуемой дозировкой 2 масс. ч. [14–16], активный наполнитель и пластификатор, системы вулканизации и порообразования.

Технический углерод (ТУ) является активным усиливающим наполнителем. Марка ТУ N330 обеспечивает высокий модуль наравне со сравнительно невысоким загущением резиновой смеси по сравнению с другими доступными марками сажи [17].

Как следует из данных литературы [18], реологические свойства, в частности вязкость исходной резиновой смеси, оказывают определяющее влияние на кинетику разложения порообразователя и, как следствие, на конечную плотность. С целью снижения факторов, влияющих на вспенивание, была поставлена задача на установление максимально эффективной вязкости резиновой смеси. Для этого исследовалась зависимость коэффициента вспенивания от вязкости маточной композиции (смесь без вулканизующей группы), наполненной сажей при фиксированной концентрации порообразователя. Именно АДК несет функцию роста пузырьков, обеспечивает плавное расширение предварительно сформированной на первой стадии ячеистой структуры. Такой механизм воздействия позволяет целенаправленно регулировать конечную плотность материала, позиционируя АДК в качестве ключевого агента, ответственного за финальное увеличение объема и достижение заданных результирующих плотностных характеристик пеноматериала. Основой модельной композиции является создание маточной смеси, содержащей 5 масс. ч. высокотемпературного порофора. (табл 1.).

Таблица 1.

Маточная смесь

Table 1.

Masterbatch

Ингредиент / ingredient	Содержание, масс. ч. / Content, phm.
СКЭПТ (EPDM)	100
Тальк (Talcum)	2
ТУ N330 (CB)	30
АДК (ADC)	5
Нафтеновое масло (oil)	0–100

Регулирование вязкости композиции осуществляли путем введения в состав нафтенового масла. Коэффициент вспенивания (или коэффициент расширения) определяли методом пластометрии с использованием прибора ИИРТ (рисунок 6). Пробу маточной композиции загружали в вертикальный рабочий канал пластометра, с загерметизированным выходом капилляра. Сверху на пробу герметично устанавливался шток без нагрузки. В процессе разложения порофора при температуре 220^0 С газ создавал расширяющее воздействие внутри полимерной матрицы и выдавливал шток, по перемещению которого оценивали коэффициент объемного вспенивания.

Было установлено, что с повышением концентрации мягчителя увеличивается продолжительность процесса смешения. Наполнение маслом приводит к чрезмерному набуханию полимерной матрицы, что вызывает резкое падение вязкости и, как следствие, снижение способности смеси к созданию сдвиговых напряжений при перемешивании смеси (рисунок 7).

Таким образом, оптимальная концентрация мягчителя определялась на основе компромисса между двумя факторами: достижением оптимальной вязкости, обеспечивающей эффективное расширение материала при вспенивании и сохранением реологических свойств, необходимых

для обеспечения технологичности процесса переработки и получения однородной структуры без снижения производительности.

Исходя из зависимостей наиболее эффективная вязкость обеспечивается содержанием 80 масс. ч масла на 100 масс. ч. каучука. Чтобы обеспечить конечную плотность вспененного материала в 80 кг/м³, необходимо расширить резиновую смесь в 13 раз. Таким образом требуется повысить содержание азодикарбонамида в композиции до 16 масс. ч.

Для снижения температуры термолиза АДК [19–21] применяются активаторы («кикеры»). Наиболее известными и эффективными из них являются комплексы на основе оксида цинка и стеариновой кислоты, которые способны снижать температуру разложения АДК до 150–170 °С [22, 23].

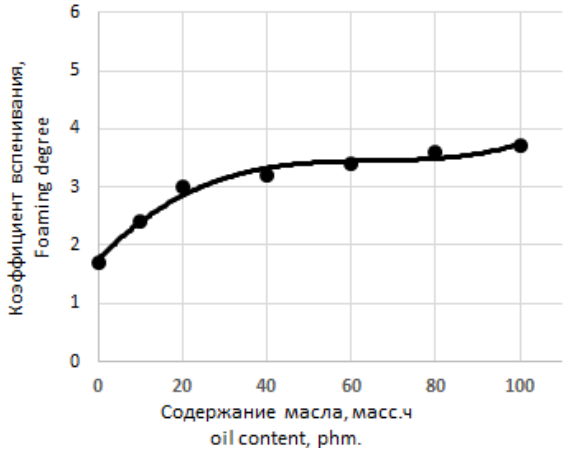


Рисунок 2. Зависимость коэффициента вспенивания маточной смеси от количества нафтенового масла

Figure 2. Dependence of the foaming coefficient of the masterbatch on the amount of naphthenic oil

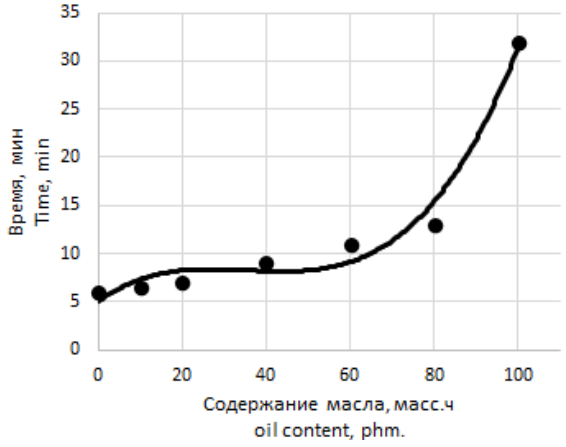


Рисунок 3. Зависимость времени смешения маточной смеси в резиносмесителе от количества нафтенового масла

Figure 3. Dependence of the mixing time of the masterbatch in a rubber mixer on the amount of naphthenic oil.

Как показано в работе [24], ключевым фактором является не как таковое применения активаторов, а их оптимальное соотношение с порообразователем. Авторами был установлен синергизм при совместном действии, позволяющий снизить концентрацию дорогостоящего АДК без ухудшения эффективности вспенивания при пониженных температурах. Оптимальным было признано массовое соотношение компонентов системы «порофор-оксид цинка-стеариновая кислота» – 0,75 / 0,19 / 0,06.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), представленные на рисунке 8, наглядно иллюстрируют влияние указанной композиции на термолиз АДК: наблюдается четкое смещение пиков экзотермической реакции в область более низких температур. Анализ позволил зафиксировать температуру начала разложения и температуру максимальной скорости газовыделения.

Как говорилось ранее, для целенаправленного управления морфологической структурой и конечными свойствами материала решающее значение имеет фиксация структуры, образованной на первой стадии вспенивания, где идет активная работа НПВ при низких температурах (рисунок 9).

Анализ графика ДСК/ТГА совместного использования порофоров в одной рецептуре, отчетливо иллюстрирует 2 пика реакции которые разделяются широким температурным диапазоном (рисунок 10). Температура в 120 °С обеспечивает высокую скорость термолиза БКН (рисунок 11). Для фиксации пористой структуры при такой температуре требуется активная вулканизующая группа с длительным индукционным периодом.

В резиновой промышленности для вулканизации каучука обычно используются системы вулканизации серой или пероксидом [25–27]. Наличие ENB третьего диена, в выбранном СКЭПТ каучуке, позволяет проводить его сшивку с использованием серных агентов, которые как известно создают лучший комплекс физико-механических свойств по сравнению с пероксидным.

Ключевым параметром является время подвулканизации – время, необходимое для начала активного образования поперечных связей при заданной температуре. С одной стороны, это время должно быть достаточно продолжительным, чтобы обеспечить полное насыщение полимерной матрицы газами НТП до начала структурирования, предотвращая дефекты. С другой стороны, оно должно быть достаточно коротким для минимизации производственного

цикла и работать на создание заданной морфологии [28, 29]. Использование совместно нескольких ультраускорителей серной вулканизации позволяет достигать требуемой скорости вулканизации. Таким образом, была разработана активная вулканизующая группа, использующая в качестве активаторов те же вещества, которые способствуют разложению АДК – оксид цинка и стеариновую кислоту.

В условиях синергических эффектов, потребовалось скорректировать концентрацию кикеров, чтобы сохранилась эффективность всех термических реакций [24].

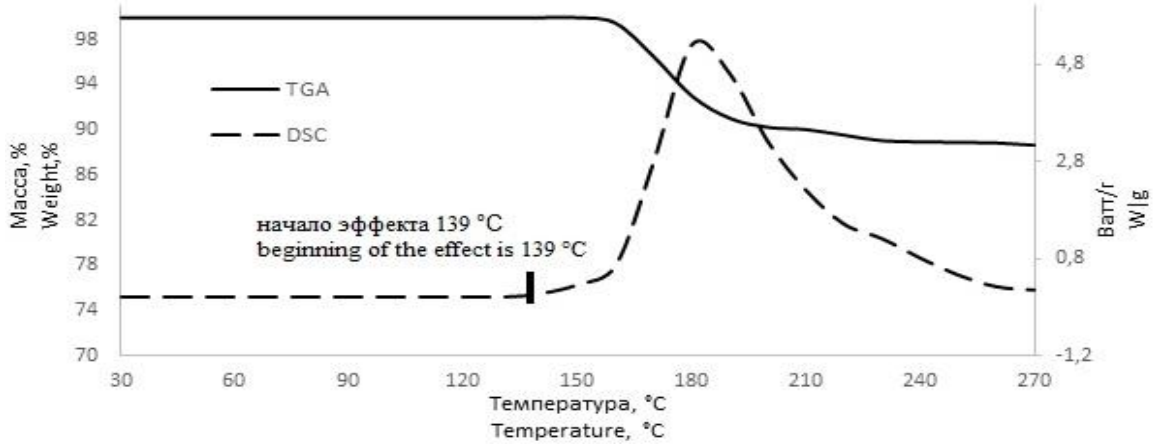


Рисунок 4. ТГА/ДСК высокотемпературного комплекса [24] в составе маточной смеси

Figure 4. TGA/DSC of the high-temperature complex [24] in the masterbatch

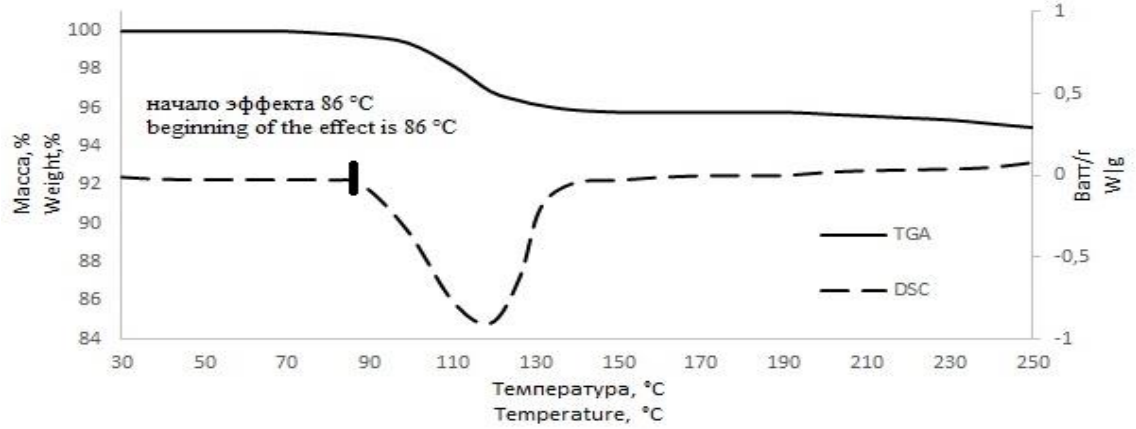


Рисунок 5. ТГА/ДСК смеси БКН: СКЭПТ – 1:9

Figure 5. TGA/DSC of the mixture SB: EPDM – 1:9

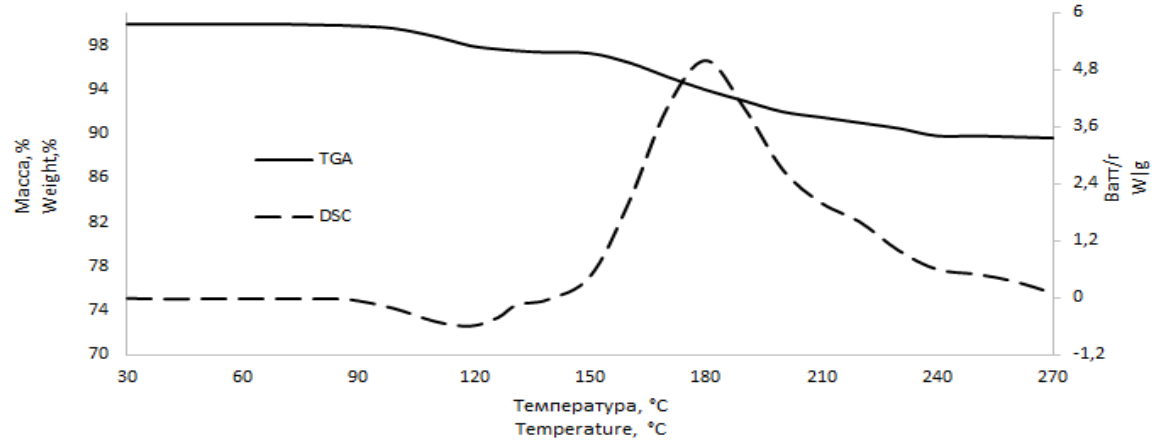


Рисунок 6. ДСК/ТГА совместного использования НТП (10 масс. ч.) и ВСП [3] в составе маточной смеси

Figure 6. DSC/TGA of the combined use of low-temperature foaming agent (10 parts by weight) and high temperature foaming agent [3] in the composition of the masterbatch

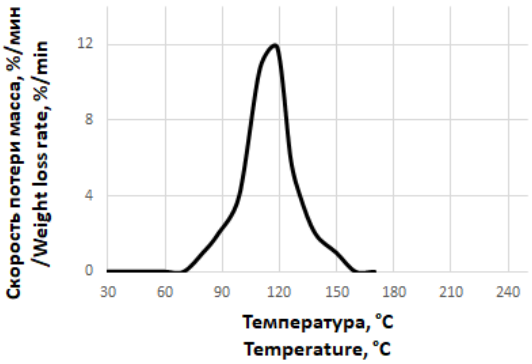


Рисунок 7. Скорость потери массы для БКН при нагреве исходя из данных ТГА/ДСК смеси БКН: СКЭПТ – 1:9

Figure 7. Rate of mass loss for BKN during heating, basic on TGA/DSC of the mixture SB: EPDM – 1:9

Таблица 2.

Резиновая смесь № 1

Table 2.

Rubber blend № 1

Ингредиент / Ingredient	Содержание, масс. ч. / Content, phm.
СКЭПТ (EPDM)	100
Тальк (Talcum)	2
ТУ N330 (CB)	30
Нафтеновое масло (oil)	80
АДК (ADC)	13,5
ZnO	5,6
StAc	2,2
БКН (sodium bicarbonate)	2 – 10
Вулканизующая группа (Vulcanizing group)	5,2

Технологические параметры

Реометрическая кривая вулканизации резиновой смеси без БКН при 120^0 С дает представление о длительном индукционном периоде и высокой скорости в основном периоде (рисунок 12).

Для регулирования морфологической структуры материала при фиксированных времени и температуре на каждом из этапов получения ОПЭМ изучали влияние концентрации низкотемпературного порофора – бикарбоната натрия (2,4, 6, 8, 10 масс. ч.) на кинетические закономерности вулканизации и газовыделения (таблица. 2). С ростом концентрации БКН установлено увеличение индукционного периода, а также снижение приращения крутящего момента и скорости в главном периоде. Данные явления можно связать с образованием газовой фазы, распределенной внутри полимерной матрицы, а также эндотермическим характером процесса разложения бикарбоната натрия, что затрудняет формирование сетчатой структуры [30, 31].

Данные реометра по кривым давления в камере позволяют с уверенностью сказать, что термическое разложение НТП происходит до наступления главного периода вулканизации. Температура 120^0 С позволяет четко отделить процесс термического разложения НТП от реакции разложения ВВС, для которой начало реакции превращения находится выше 140^0 С (рисунок 8, 10).

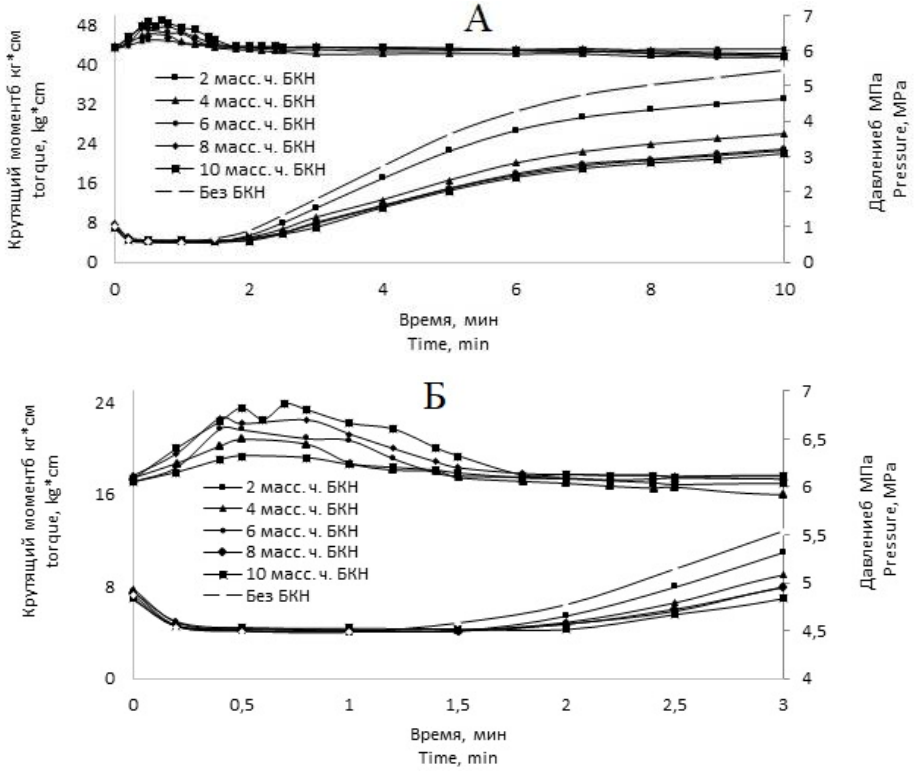


Рисунок 8. Кинетики вулканизации и порообразования резиновой смеси № 1 при 120 °С: А) Область шкалы времени от 0 до 10 мин. Б) область шкалы времени от 0 до 3 минут

Figure 8. Vulcanization and pore formation kinetics of rubber compound No. 1 at 120 °C: A) Time scale range from 0 to 10 minutes. B) Time scale range from 0 to 3 minutes

В работе [31] показано, что при использовании двухстадийной технологии оптимальная предварительная степень вулканизации, достигнутая на первой стадии и составляющая 30%, способствует формированию газовых ячеек максимального размера. Для реализации этого условия в работе время первой стадии было определено на основе анализа реометрических данных (рисунок 12). Время, соответствующее достижению 30%-ной степени сшивки, составило 240 секунд и было принято в качестве «стартовой» реперной точки.

Выбирая продолжительность 1 этапа получения изделия при температуре 120 °С в производственных условиях, необходимо учесть прогрев резиновой смеси в пресс-форме. С использованием программного продукта Elcut с учетом теплофизических характеристик эластомерного материала и пресс-формы, геометрических и граничных условий на основании решения дифференциального уравнения теплопроводности построены температурные поля и осуществлено прогнозирование требуемого времени на 1 этапе процесса (рисунок 13), которое составило при Т = 120 °С 6 минут для первого этапа: 2 мин на прогрев резиновой смеси и 4 мин – на сам процесс вспенивания и вулканизации. Второй этап формования проводили при Т = 180 °С и продолжительности, отвечающей оптимальному времени вулканизации и до стабилизации роста вулканизата. В дальнейшем режимы вулканизации на первой и второй стадиях корректировались с учетом результатов оценки структуры вулканизатов по данным гель-золь фракции ОПЭМ, в зависимости дозировки БКН (таблица 3).

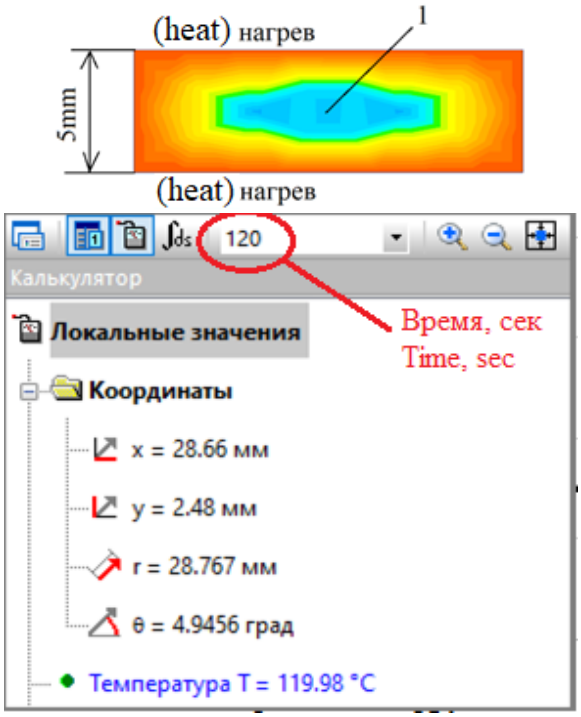


Рисунок 9. Моделирование нестационарной теплопередачи для прогрева резиновой смеси в пресс-форме, построенной в ПО «Elcut». Температура пресс-формы 120 градусов. Точка «1» соответствует значению для локального участка, принятого как равноудаленная от греющих поверхностей на 120 секунде от начала прогрева

Figure 9. Simulation of transient heat transfer for heating a rubber compound in a mold, built in Elcut software. The mold temperature is 120 degrees. Point "1" corresponds to the value for a local area assumed to be equidistant from the heating surfaces at 120 seconds from the start of heating

Морфология ОПЭМ

Продолжая решение задач по обоснованию технологических параметров получения ОПЭМ, далее в работе проводили оценку морфологических особенностей их структуры при различных временах первой и второй стадии. Для полученных образцов ОПЭМ были определены размеры ячеек с использованием оптической микроскопии, плотность, водопоглощение, процентное содержание открытых пор (таблица 3).

Данные оптической микроскопии позволили разделить сформированные морфологические структуры образцов на 3 группы (рисунок 14).

Группа I – структура сформирована с отчетливыми квазисферическими ячейками, разделенными тонкими, локально перфорированными стенками (рисунок 15 а). Для количественного описания такой организации введены морфометрические параметры: средний диаметр ячеек и (δ) толщина стенок ячеек (1) [35].

$$\delta = d\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\rho_f}{\rho_\chi}}}-1\right], \qquad (7)$$

где d – диаметр ячейки, мкм; ρ_f – плотность вспененного материала (г/см^3) и ρ_χ – плотность резиновой смеси (г/см^3).

Данные оптической микроскопии позволили разделить сформированные морфологические структуры образцов на 3 группы (рисунок 14).

Группа II – морфология материала соответствует открыто-ячеистой структуре с преобладанием квазисферических пор, в которой участки с сохранёнными тонкими стенками соседствуют с зонами их частичного или полного разрыва, что придает структуре выраженную рыхлость (рисунок 10 б). Размер ячейки эмпирически возможно определить по микрофотографиям, а уравнение 8 подходит для расчета размера толщины стенки.

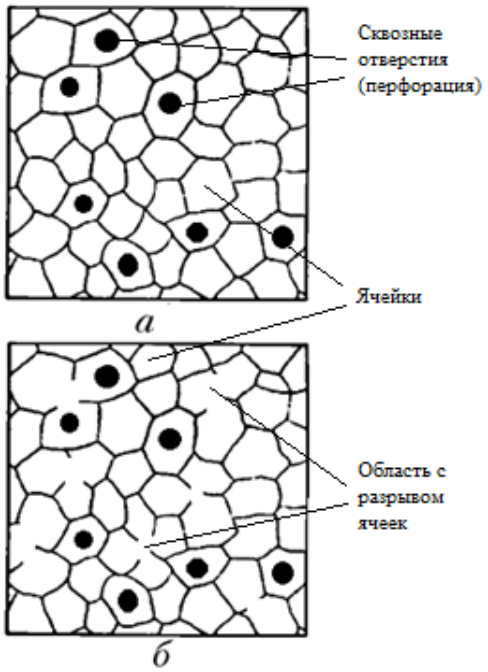


Рисунок 10. Схематичное изображение квазисферической структуры с перфорацией стенок ячеек (а) и с участками разрыва стенок (б)

Figure 10. Model representation of a quasi-spherical structure with perforation of cell walls (a) and with areas of wall rupture (b)

Группа III – Вспененные материалы, характеризующиеся трабекулярной стохатической морфологией (рисунок 11). Данная структура представляет собой трехмерную сеть беспорядочно ветвящихся и взаимосвязанных эластичных элементов (стренг), формирующих иррегулярную систему пор.

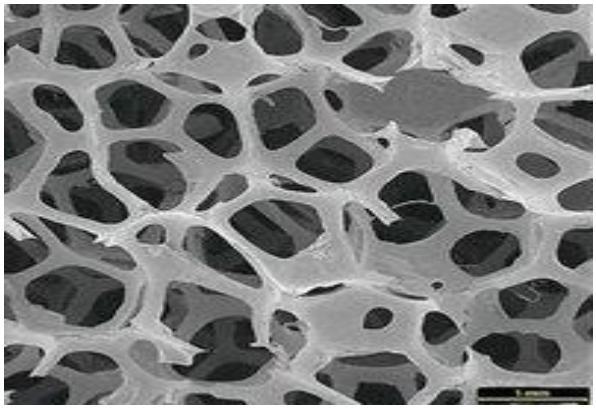


Рисунок 11. Схематичное изображение трабекулярной стохатической структуры

Figure 11. Model representation of a trabecular stochastic structure

Отсутствие четких линейных границ («ребер») ячеек и идентифицируемых вершин делает невозможным применение для данного материала количественных дескрипторов, характерных для ячеистых структур (например, толщина стенки или диаметр ячейки). Наблюдаемая топологическая организация морфологически схожа со структурой трабекулярной костной ткани или скелета некоторых порифер [32]. Чтобы описать подобную анизотропную структуру авторы [33, 34] ввели понятия тензора, в основе которого лежит количественная характеристика – среднее расстояние между центрами соседних пор L. Нами предложена упрощенная форма расчета (7), чтобы сравнивать морфологию образцов:

$$L = \frac{\sum l}{\mathrm{I}(\theta)}, \text{ мм} \qquad (8)$$

где $\sum \boldsymbol{l}$ – суммарная длина тестовых линий, ограниченные выбранным фрагментом площади ОПЭМ; $\mathrm{I}(\boldsymbol{\theta})$ – суммарное число пересечений между линиями сетки и границами «материал-пора» для всех тестовых линий (рисунок 12).

В ходе практического эксперимента для режима 120 °С / 5 мин при всех концентрациях БКН, а также для материала, произведенного в условиях 120 °С / 6 мин при дозировке бикарбоната натрия 10 масс. ч., был получен брак. Для этих проб наблюдалось образование крупных рытвин и внутренних трещин на первой стадии формовой вулканизации, а также наличием высокой липкости (рисунок 18), что является следствием низкой густоты вулканизационной сетки.

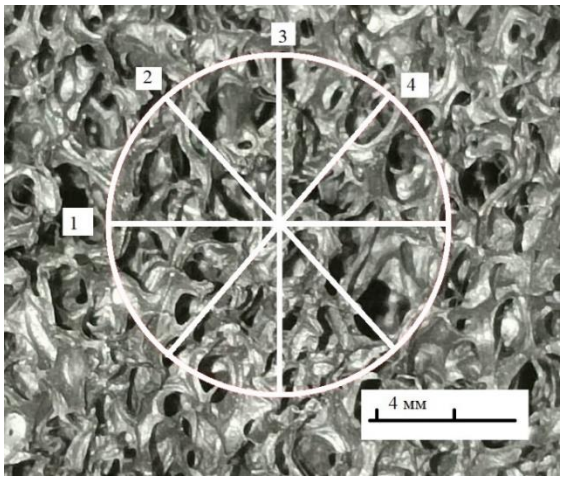


Рисунок 12. Горизонтальный срез пробы 6–6. 1, 2, 3, 4 – тестовые линии внутри выбранной области

Figure 12. Horizontal section of sample 6–6. 1, 2, 3, 4 – test lines within the selected area

Можно отметить зависимость полученной морфологической структуры от продолжительности вулканизации на первой стадии и содержания БКН. Продолжительность определяет содержание гель фракции, которая варьируется от 20 до 80%. Согласно данным таблицы 3 ОПЭМ с показателем гель фракции 20–30% соответствует Группе III, 30–50% – Группе II и от 45% и выше – Группе I.

Согласно данным представленным в таблице 3 и на рисунке 19 оптимальным сочетанием структурных характеристик ОПЭМ, определяющих их потенциал в качестве сорбентов, являются образцы № 8, 9, 14, 15, для дальнейшего изучения сорбционных свойств.

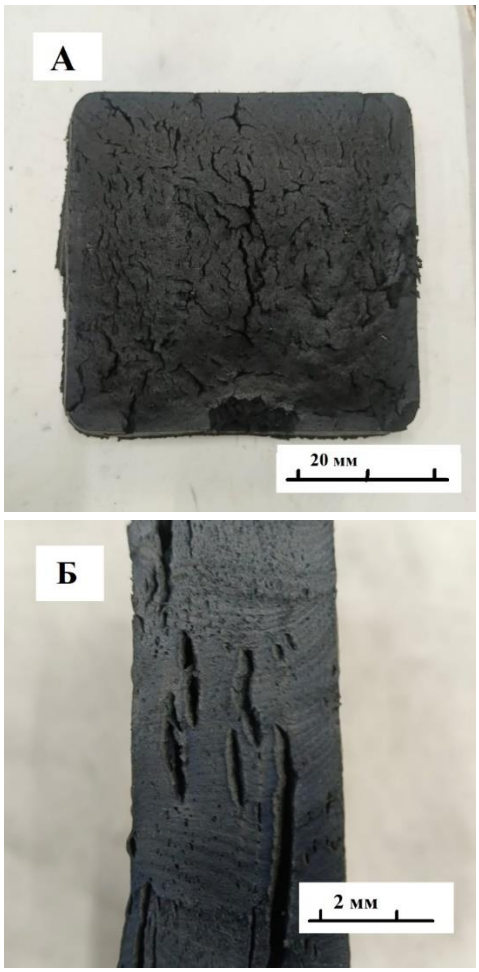


Рисунок 13. Материал, полученный после первой стадии вспенивания на технологическом режиме 120 °С / 5 мин: А) вид сверху; Б) боковой срез

Figure 13. Material obtained after the first stage of foaming at a process temperature of 120 °C/5 min: A) top view; B) side section

Сорбция нефтепродукта в основном объясняется капиллярными явлениями [38, 39], определяемыми морфологической структурой сорбента и свойствами жидкости. Капиллярные силы формируются поверхностным натяжением жидкости и ее межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием со стенками пор сорбента. Они ответственны за захват и удержание сорбирующей жидкости внутри сорбента. В ОПЭМ гидрофобная поверхность стенок пор является «промотором» этого процесса.

Согласно работам [1–3, 37, 38] ключевыми факторами, определяющими эффективность сорбции вспененных эластомерных материалов, являются вязкость нефтепродукта, олеофильность и извилистость сорбента. Оценку сорбционной способности разработанных ОПЭМ в зависимости от особенностей их морфологической структуры определяли на основании таких количественных характеристик как сорбционная емкость, скорость сорбции и регенерируемость (таблица 4).

Сорбционная емкость. Данный параметр характеризует максимальное количество нефтепродукта, которое может поглотить единица массы или объема сорбента (г/г или мл/г). Емкость определяется, главным образом, долей полезного (сорбирующего) объема, который складывается из объёма открытых, сообщающихся пор. В ходе эксперимента, после погружения ОПЭМ в нефтепродукт наблюдается необратимое увеличение объема сорбента. Это объясняется набуханием стенок ячеек материала в следствии абсорбции. СКЭПТ практически не имеет стойкости к углеводородам, так как является неполярным каучуком, однако, в нашем конкретном случае это является больше положительным свойством, чем отрицательным. Пересчет плотности после первичной сорбции ОПЭМ дает представление о значительном улучшении этой характеристики, что перекрывает негативный эффект абсорбции.

Образцы с двумя типами морфологической структуры (Группы II и III) были испытаны при контакте с двумя видами углеводородов, отличающихся вязкостью – дизельным топливом и минеральным маслом 15W40. Выявлено, что ОПЭМ с трабекулярной структурой легко сорбирует жидкости, однако не способен удерживать дизель, в момент извлечения материала из испытательной емкости, легкий нефтепродукт вытекает из объема материала. В случае с образцами № 14 и № 15 (таблица 4) – время проникновение масла в объем сорбента измерялось сутками.

Скорость сорбции. Динамический параметр, определяющий время достижения равновесной емкости, критически важен для оперативного реагирования при ликвидации разливов. Как говорилось ранее, структура определяет способность к сорбции в зависимости от вязкости жидкостей. Чтобы объяснить данное явления обратились к морфологической характеристике – «извилистость» (tortuosity) [37], который описывает

отношение реальной длины диффузионного пути жидкости в поре к прямой линии. Низкий коэффициент извилистости, характерный для материалов с открытой макропористой структурой, обеспечивает быстрое капиллярное всасывание и проникновение сорбата вглубь материала, но также снижает удерживающую способность сорбата внутри ОПЭМ. Высокой скоростью сорбции при первичном и повторных испытаниях обладали образцы 8 и 9, что закономерно, учитывая низкий коэффициент извилистости.

Регенерируемость (многократность применения). Способность к многократному циклу «сорбция–механический отжим» является ключевым требованием к современным экономичным и экологичным сорбентам. Данное свойство присуще в первую очередь упругим эластомерам с устойчивой пространственной сеткой. Для прогнозирования ресурса материала необходимо оценить его сопротивление циклическому сжатию и остаточную деформацию после n циклов нагружения. Важным сопутствующим фактором является стойкость к набуханию в нефтепродуктах. Значительное набухание полимерной матрицы приводит к снижению прочности связи между макромолекулами и, как следствие, к прогрессирующему накоплению повреждений после каждого цикла отжима, что снижает эффективность регенерации.

Таким образом, для комплексной оценки регенерируемости материала необходимо моделирование условий эксплуатации: предварительное насыщение сорбентом в течение заданного времени с последующим циклическим сжатием. Количественный показатель сорбционной емкости после серии таких циклов является объективным критерием сохранения эффективности и механической целостности материала при многократном использовании (рисунок 14).

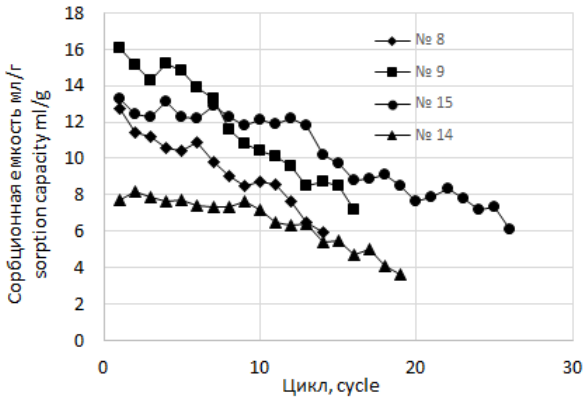


Рисунок 14. Поглощение нефтепродуктов исследуемыми ОПЭМ в последовательных циклах «сорбция–отжим». Для образцов № 8 и № 9 – в масле 15W40, для № 14 и № 15 – в дизельном топливе

Figure 14. Absorption of petroleum products by the studied open-cell foams in successive sorption–pressing cycles. For samples № 8 and № 9 – in 15W40 oil, for № 14 and № 15 – in diesel fuel

Таблица 3.

Данные кинетики вулканизации и вспенивания модельной смеси с различным содержанием БКН

Table 3.

Data of the kinetics of vulcanization and foaming for rubber blend № 1 with different content of sodium bicarbonate

Образец / sample	ML (kg • cm)	MH (kg • cm)	MH-ML (kg • cm)	S2 (kg • cm)	T S2 (s)	MT240s (kg • cm)	PH-PL (MPa)	TP (finish) (s)
без КБН / without SB	4	39	35	4,7	75	15,5	-	-
2 масс. ч. БКН / 2 phm SB	4,2	33	28,8	4,8	98	12,8	0,27	68
4 масс. ч. БКН / 4 phm SB	4,1	26	21,9	4,5	86	8,5	0,4	69
6 масс. ч. БКН / 6 phm SB	4,2	23	18,8	4,6	101	7,3	0,55	75
8 масс. ч. БКН / 8 phm SB	4,1	22,5	18,4	4,5	105	7,3	0,6	90
10 масс. ч. БКН / 10 phm SB	4,4	22	17,6	4,8	127	6,6	0,74	104

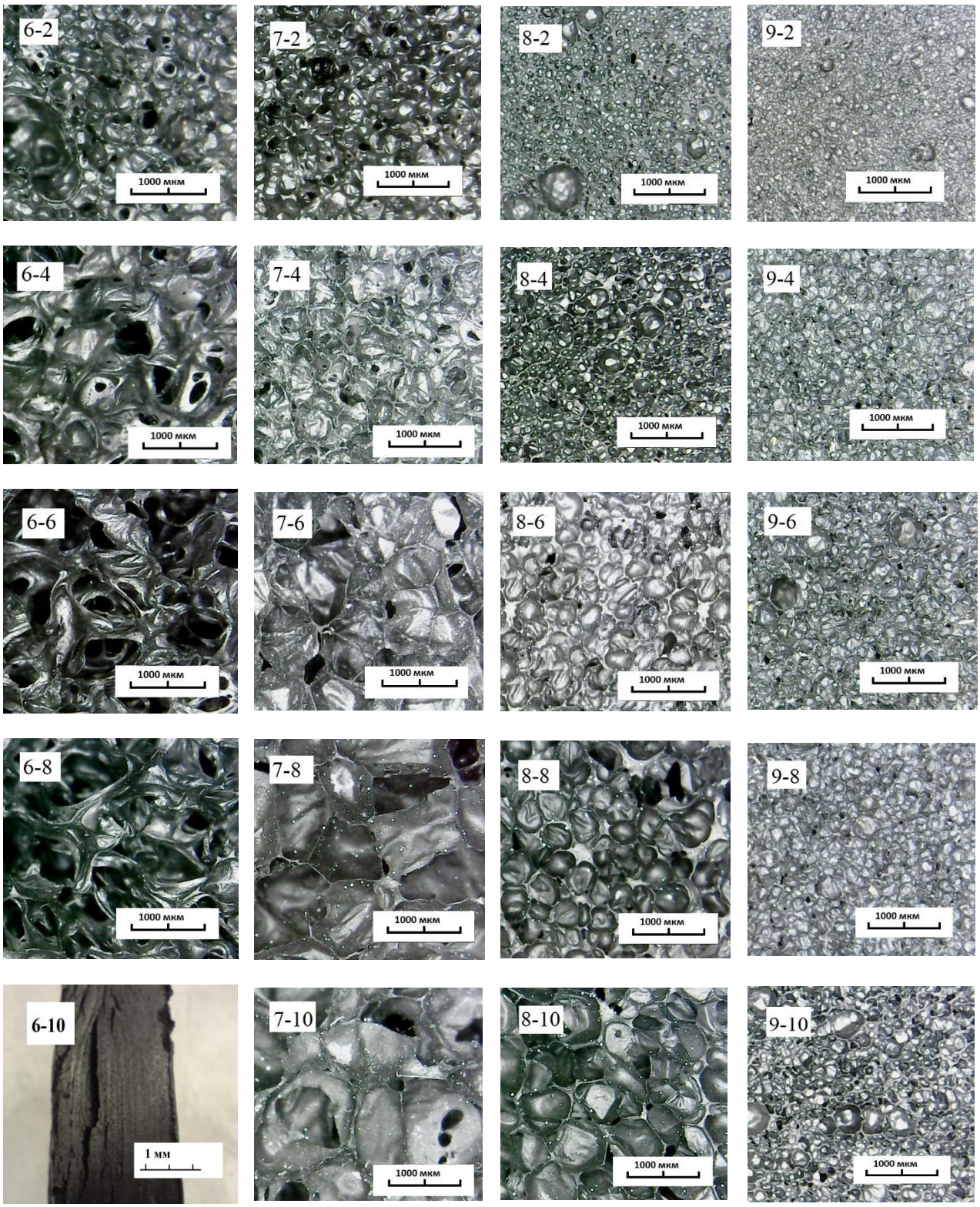


Рисунок 15. Фотографии и микрофотографии внутренней структуры ОПЭМ полученных при разных времени цикла на первой стадии технологии (первая цифра, мин) и концентрации БКН (вторая цифра, масс. ч.). Материал «6–10» – фотография поперечного среза после первой стадии технологии

Figure 15. Photographs and micrographs of the internal structure of open-cell materials obtained at different cycle times in the first stage of the technology (first digit, min) and SB concentrations (second digit, mass parts). Material "6–10" is a photograph of a cross-section after the first stage of the technology

Таблица 4.

Характеристики ОПЭМ на основе модельной смеси № 1, полученные при разных технологических режимах и с различным содержанием БКН

Table 4.

Characteristics of samples based on model mixture No. 1, obtained under different technological conditions and with different content of sodium bicarbonate

БКН, масс. ч / SB, phm	Технологический режим: 1 стадия 1st stage	2 стадия / 2d stage	Средний размер пор, мкм / Average cell size, microns	Плотность, кг/ м^3 / Density, kg/m3	Водопоглощение, % / Water absorption, %	Содержание открытых пор, % / The content of open cellss,%	Гель фракция полуфабриката после 1 стадии технологии, % / The gel fraction of the semi-finished product after the 1st stage of technology, %	Морфологическая Группа / Morphological Group
	Температура^0 С – время, мин / Temperature^0 C – time, min							
2	120 – 5	-	-	-	-	-	11	-
4	120 – 5	-	-	-	-	-	7	-
6	120 – 5	-	-	-	-	-	13	-
8	120 – 5	-	-	-	-	-	8	-
10	120 – 5	-	-	-	-	-	9	-
2	120 – 6	180 – 10	500	112	150	19	24	II–III
4	120 – 6	180 – 10	-	104	420	49	26	III
6	120 – 6	180 – 10	-	86	920	87	21	III
8	120 – 6	180 – 10	-	79	1060	91	23	III
10	120 – 6	-	-	-	-	-	20	-
2	120 – 7	180 – 8	400	101	120	13	36	II
4	120 – 7	180 – 8	750	96	260	28	32	II
6	120 – 7	180 – 8	1600	89	360	35	34	II
8	120 – 7	180 – 8	1900	96	630	67	32	II
10	120 – 7	180 – 8	2400	95	840	88	32	II
2	120 – 8	180 – 7	100	122	42	6	49	I
4	120 – 8	180 – 7	300	111	83	10	47	I
6	120 – 8	180 – 7	800	105	140	16	51	I
8	120 – 8	180 – 7	1000	110	170	21	48	II
10	120 – 8	180 – 7	1400	108	250	30	49	II
2	120 – 9	180 – 7	50	123	6	1	76	I
4	120 – 9	180 – 7	250	125	12	2	71	I
6	120 – 9	180 – 7	300	132	8	1	74	I
8	120 – 9	180 – 7	350	126	26	4	69	I
10	120 – 9	180 – 7	350	135	15	2	72	I

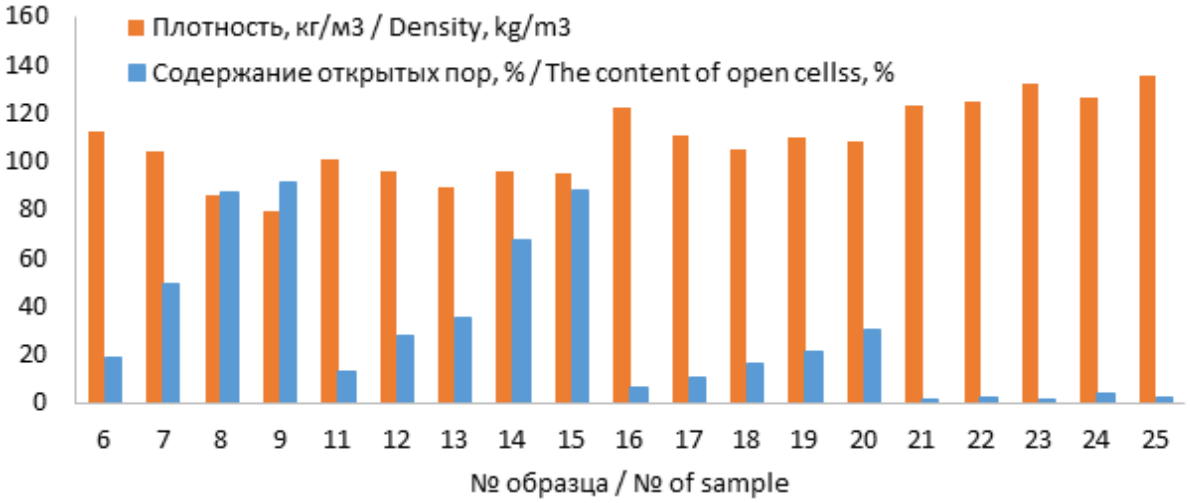


Рисунок 16. Результаты определения плотности и содержания открытых пор в ОПЭМ

Figure 16. Results of determination of density and content of open cells in elastomeric foamed material

Таблица 5.

Сорбционные свойства образцов ОПЭМ № 8, 9, 14, 15

Table 5.

Sorption properties of samples № 8, 9, 14, 15

Показатели ОПЭМ	№ образца по таблице 3 / Sample number according to Table 3			
	8	9	14	15
Плотность, кг/м^3, density, kg/m3	86	79	96	95
Средний размер пор, мкм / Average cell size, microns	–	–	1900	2400
Толщина стенки, мкм / Wall thickness, microns	–	–	94	117
Среднее расстояние между центрами соседних пор, мм / The average distance between the centers of neighboring ports, mm	1,9	2,8	–	–
Коэффициент извилистости / The tortuosity coefficient	1,7	1,6	6,2	4,2
Набухание, % / Swelling ,%	620	640	510	530
Пересчет плотности после сорбции нефтепродукта, кг (ОПЭМ) / м^3 / Recalculation of density after sorption of petroleum product, kg (materials) / m^3	49	44	69	56
Первичная сорбционная емкость в масле 15W40, г/ г Primary sorption capacity in oil 15W40, g/g	14,8	17,5	–	–
Первичная сорбционная емкость в дизеле, г/ г Primary sorption capacity in diesel, g/g	11,2	11,8	7,8	12,9
Первичная скорость сорбции, (г/г) / мин / Primary sorption rate, (g/g) / min	0,47 (oil)	0,75 (oil)	0,12	0,25
Повторная скорость сорбции, (г/г) / мин / Repeated sorption rate, (g/g) / min	2,36 (oil)	2,81 (oil)	0,53	0,87
Количество повторений сорбции до потери эффективность 50%, цикл / The number of sorption repetitions until the loss of efficiency is 50%, cycle	14	16	19	26

Заключение

Апробация технологии производства открытопористых материалов была осуществлена на модельных рецептурах на основе СКЭПТ, содержащих только базовые компоненты. Такой подход позволил выявить ключевые закономерности влияния состава, технологических параметров производства ОПЭМ на структуру и сорбирующие свойства получаемых материалов.

Установлено, что для получения открытопористой структуры ОПЭМ на основе СКЭПТ, при использовании серосодержащих вулканизующих систем, наряду с обеспечением условия опережения скорости газовыделения при разложении порообразователя от скорости вулканизации, необходимо использование бинарной вспенивающей системы на основе низко- и высокотемпературных порофоров. Второй составляющей получения ОПЭМ является реализация двухстадийной технологии компрессионного формования изделий. Это позволяет на первой стадии при Т = 120 °С в течении заданного времени зафиксировать степень завершенности процесса вулканизации на 20–40% и обеспечить полное разложение низкотемпературного порофора. На второй стадии при Т = 180 – обеспечить разложение высокотемпературного порофора и завершить процесс вулканизации. Данные рецептурно-технологические решения обеспечили формирование развитой открытопористой структуры ОПЭМ от стохастически-трабекулярной до квазисферической.

На основании сравнительного анализа сорбирующей способности была проведена оценка наиболее эффективных композиций. Их последующее исследование выявило корреляцию между параметрами пористой структуры (объемом открытых пор, их размером и характером морфологии) и функциональными характеристиками нефтесорбции. В результате сформулированы критерии оптимальной структуры для сорбционных применений: высокий объем открытой пористости (не менее 60%) с преобладанием пор эффективного сорбционного размера (2000 – 3000 мкм) и трабекулярным типом строения если необходимо собирать вязкие нефтепродукты (масла), либо квазисферическим – для сорбции жидкого топлива (бензин, дизель). Для достижения таких структур необходим строгий контроль времени вулканизации на первой стадии технологии компрессионного формования и концентрация низкотемпературного порофора в количестве 6–10 масс. ч. на 100 массовых частей СКЭПТ.

Таким образом, разработанные рецептурно-технологические решение обеспечивают формирование целевой открытопористой структуры ОПЭМ. Перспективным направлением дальнейшего развития работы будет является оптимизация состава эластомерного материала, направленная на повышение его регенерационной способности, обеспечивающей сохранение эксплуатационных характеристик в процессе многократных (не менее 50) циклов «сорбция–механический отжим».

Литература

1 Лисичкин Г.В., Кулакова И.И. Ликвидация аварийных разливов нефти: состояние и проблемы (обзор) // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 9. С. 1082–1110. doi: 10.31857/S0044461822090018

2 Скирдин К.В., Казьмина О.В. Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 6. С. 797–815. doi: 10.31857/S002824212206003X

3 Толстов А.М., Наумова Ю.А. О перспективах применения полимерных материалов для сорбентов, предназначенных для очистки воды от нефтепродуктов // Вестник ВГУИТ. 2023. Т. 85. № 1. С. 240–248. doi: 10.20914/2310-1202-2023-1-240-248

4 Бакирова И.Н., Зенитова Л.А. Газонаполненные полимеры: учебное пособие. Казань: КГТУ, 2009. 105 с.

5 Клочков В.И., Рыжков В.Л. Производство пористых изделий из эластомеров. Л.: Химия, 1984. 96 с.

6 Жансакова К.С. Пористые теплоизоляционные резины на основе бутадиен-метилстирольного каучука: дис. ... канд. техн. наук. 2022. 128 с.

7 Rostami-Tapeh-esmaeil E., Rodrigue D., Vahidifar A., Esmizadeh E. Chemistry, processing, properties, and applications of rubber foams // Polymers. 2021. V. 13. № 10. P. 1565. doi: 10.3390/polym13101565

8 Толстов А.М., Наумова Ю.А., Поповских Е.Г., Худякова И.П. Роль технологических факторов в формировании структуры открытопористых вспененных материалов на основе этилен-пропилен-диеновых сополимеров путем компрессионного формования // Polymer Science, Series D. 2025. Т. 18. № 1. С. 164–168. doi: 10.1134/S1995421224702058

9 Авдин В.В., Кириллов В.В., Лымарь А.А. Термолиз карбоната и гидрокарбоната аммония как твёрдых охладителей продуктов сгорания топлива // Вестник ЮУрГУ. 2011. Т. 229. № 12. С. 36–40.

10 Petchwattana N., Covavisaruch S. Influences of Modified Chemical Blowing Agents on Foaming of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(Vinyl Chloride) and Rice Hull // Advanced Materials Research. 2011. V. 32. № 5. P. 2844–2850. doi: 10.1016/j.matdes.2010.12.044

11 Luo D., Pei X., Fu H. et al. Modification of sodium bicarbonate and its effect on foaming behavior of polypropylene // e-Polymers. 2021. V. 21. № 1. P. 366–367. doi: 10.1515/epoly-2021-0032

12 Harnnarongchai W., Chaochanchaikul K. Effect of Blowing Agent on Cell Morphology and Acoustic Absorption of Natural Rubber Foam // Applied Mechanics and Materials. 2015. V. 804. P. 25–29. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.804.25

13 Yao S.J., Zhou Z.F., Ye F. et al. Modifying Sodium Bicarbonate for Foaming Polymers // Advanced Materials Research. 2014. V. 940. P. 59–62. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.940.59

14 Пат. 5225107 United States. Nucleating agents (pore regulators) for the preparation of directly gassed thermoplastic foams / Kretzschmann G., Scholz D., Hilgert K.H.; заявл. 23.09.1992; опубл. 06.07.1993.

15 Zepnik S., Hendriks S., Kabasci S., Radusch H.J. Foam extrusion behavior, morphology, and physical foam properties of organic cellulose ester // Journal of Materials Research. 2013. V. 28. № 17. P. 2394–2400. doi: 10.1557/jmr.2013.141

16 Wypych G. Handbook of Polymer Processing Additives. Toronto: ChemTec Publishing, 2023. 120 p.

17 Li H.Z., Zhang J., Chen S.J. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber // Express Polymer Letters. 2008. V. 2. № 10. P. 695–704. doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.83

18 Марков А.В., Саки Т.А., Токарева Е.В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 35–39. doi: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39

19 Wypych G. Handbook of Foaming and Blowing Agents. Toronto: ChemTec Publishing, 2017. 250 p.

20 Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник / пер. с 6-го англ. изд. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.

21 Krutko I., Danylo I., Kaulin V. Kinetics of azodicarbonamide decomposition in the presence of an initiator for obtaining solid foams // Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2019. № 1. P. 26–34. doi: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-26-34

22 Vahidifar A., Khorasani S.N., Park C.B., Naguib H.E. Fabrication and Characterization of Closed-Cell Rubber Foams Based on Natural Rubber/Carbon Black by One-Step Foam Processing // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. № 8. P. 2407–2416. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04448

23 Шуваева А.В., Горденко Д.Р., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования вспененных эластомерных материалов // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 166–171.

24 Толстов А.М., Наумова Ю.А., Трусов А.С. Исследование синергических эффектов, реализуемых системами порофор – активатор в закрытопористых материалах на основе СКЭПТ // Южно-Сибирский научный вестник. 2025. Т. 61. № 3. С. 78–83. doi: 10.25699/SSSB.2025.61.3.008

25 Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.

26 Аверко-Антонович Ю.О., Омельченко Р.Я., Охотина Н.А., Эбич Ю.Р. Технология резиновых изделий. Л.: Химия, 1991. 352 с.

27 Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

28 Choi D., Kader M.A., Cho B.H. et al. Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2005. V. 98. № 4. P. 1688–1696. doi: 10.1002/app.22341

29 Ghosh P., Katare S., Patkar P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model // Rubber Chemistry and Technology. 2003. V. 76. № 3. P. 592–693. doi: 10.5254/1.3547762

30 Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Boonkerd K., Somwangthanaroj A. Effect of azodicarbonamide on microstructure, cure kinetics and physical properties of natural rubber foam // Journal of Cellular Plastics. 2017. V. 53. № 3. P. 287–303. doi: 10.1177/0021955X16652101

31 Wang X., Feng N., Chang S. Effect of precured degrees on morphology, thermal, and mechanical properties of BR/SBR/NR foam // Polymer Composites. 2013. V. 34. № 6. P. 849–859. doi: 10.1002/pc.22489

32 Киченко А.А. Перестройка структуры губчатой костной ткани: математическое моделирование // Российский журнал биомеханики. 2019. Т. 23. № 3. С. 336–358. doi: 10.15593/RZhBiomeh/2019.3.02

33 Киченко А.А., Тверье В.М., Няшин Ю.И., Заборских А.А. Экспериментальное определение тензора структуры трабекулярной костной ткани // Российский журнал биомеханики. 2011. Т. 15. № 4. С. 78–93.

34 Киченко А.А., Тверье В.М., Сотин А.В. Математическое моделирование структуры губчатой костной ткани с использованием тензора структуры // Математические методы в технологиях и технике. 2023. № 9. С. 41–44. doi: 10.52348/2712-8873_MMTT_2023_9_41

35 Bayat H., Fasihi M., Zare Y., Rhee K. An experimental study on one-step and two-step foaming of natural rubber/silica nanocomposites // Nanotechnology Reviews. 2020. V. 9. № 1. P. 427–435. doi: 10.1515/ntrev-2020-0032

36 ГОСТ 8.586.5–2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. М.: Стандартинформ, 2007. 143 с.

37 Lopez-Gonzalez E., Saiz-Arroyo C., Rodriguez-Perez M.A. Low-density open-cell flexible polyolefin foams as efficient materials for oil absorption: influence of tortuosity on oil absorption // International Journal of Environmental Science and Technology. 2020. V. 17. P. 1663–1674. doi: 10.1007/s13762-019-02576-0

38 Lim T.T., Huang X. Evaluation of kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup // Chemosphere. 2007. V. 66. № 5. P. 955–963. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.062

39 Choi H.M., Moreau J.P. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy // Microscopy Research and Technique. 1993. V. 25. № 5–6. P. 447–455. doi: 10.1002/jemt.1070250516

References

1 Lisichkin G.V., Kulakova I.I. Elimination of Oil Spills: State and Problems (Review). Russian Journal of Applied Chemistry. 2022. vol. 95. no. 9. pp. 1082–1110. doi: 10.31857/S0044461822090018 (in Russian).

2 Skirdin K.V., Kazmina O.V. Analysis of Oil Sorbents: Types, Properties and Application Efficiency. Petroleum Chemistry. 2022. vol. 62. no. 6. pp. 797–815. doi: 10.31857/S002824212206003X (in Russian).

3 Tolstov A.M., Naumova Yu.A. On the Prospects of Using Polymer Materials for Sorbents Designed for Water Purification from Oil Products. Bulletin of VSUET. 2023. vol. 85. no. 1. pp. 240–248. doi: 10.20914/2310-1202-2023-1-240-248 (in Russian).

4 Bakirova I.N., Zenitova L.A. Gas-Filled Polymers: A Textbook. Kazan: KSTU, 2009. 105 p. (in Russian).

5 Klochkov V.I., Ryzhkov V.L. Production of Porous Products from Elastomers. Leningrad: Khimiya, 1984. 96 p. (in Russian).

6 Zhansakova K.S. Porous Heat-Insulating Rubbers Based on Butadiene-Methylstyrene Rubber. Candidate Dissertation (Cand. Sci. Tech.). 2022. 128 p. (in Russian).

7 Rostami-Tapeh-esmaeil E., Rodrigue D., Vahidifar A., Esmizadeh E. Chemistry, processing, properties, and applications of rubber foams. Polymers. 2021. vol. 13. no. 10. article 1565. doi: 10.3390/polym13101565.

8 Tolstov A.M., Naumova Yu.A., Popovskikh E.G., Khudyakova I.P. The Role of Technological Factors in the Formation of the Structure of Open-Cell Foamed Materials Based on Ethylene-Propylene-Diene Copolymers by Compression Molding. Polymer Science, Series D. 2025. vol. 18. no. 1. pp. 164–168. doi: 10.1134/S1995421224702058 (in Russian).

9 Avdin V.V., Kirillov V.V., Lymar A.A. Thermolysis of Ammonium Carbonate and Bicarbonate as Solid Coolants of Fuel Combustion Products. Bulletin of SUSU. 2011. vol. 229. no. 12. pp. 36–40. (in Russian).

10 Petchwattana N., Covavisaruch S. Influences of Modified Chemical Blowing Agents on Foaming of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(Vinyl Chloride) and Rice Hull. Advanced Materials Research. 2011. vol. 32. no. 5. pp. 2844–2850. doi: 10.1016/j.matdes.2010.12.044.

11 Luo D., Pei X., Fu H. et al. Modification of sodium bicarbonate and its effect on foaming behavior of polypropylene. e-Polymers. 2021. vol. 21. no. 1. pp. 366–367. doi: 10.1515/epoly-2021-0032.

12 Harnnarongchai W., Chaochanchaikul K. Effect of Blowing Agent on Cell Morphology and Acoustic Absorption of Natural Rubber Foam. Applied Mechanics and Materials. 2015. vol. 804. pp. 25–29. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.804.25.

13 Yao S.J., Zhou Z.F., Ye F. et al. Modifying Sodium Bicarbonate for Foaming Polymers. Advanced Materials Research. 2014. vol. 940. pp. 59–62. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.940.59.

14 Patent no. 5225107 United States. Nucleating agents (pore regulators) for the preparation of directly gassed thermoplastic foams. Kretzschmann G., Scholz D., Hilgert K.H.; filed 23.09.1992; publ. 06.07.1993.

15 Zepnik S., Hendriks S., Kabasci S., Radusch H.J. Foam extrusion behavior, morphology, and physical foam properties of organic cellulose ester. Journal of Materials Research. 2013. vol. 28. no. 17. pp. 2394–2400. doi: 10.1557/jmr.2013.141.

16 Wypych G. Handbook of Polymer Processing Additives. Toronto: ChemTec Publishing, 2023. 120 p.

17 Li H.Z., Zhang J., Chen S.J. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber. Express Polymer Letters. 2008. vol. 2. no. 10. pp. 695–704. doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.83.

18 Markov A.V., Saki T.A., Tokareva E.V. Influence of the Decomposition Process of Azodicarbonamide Blowing Agent on the Foaming of Polymer Compositions. Plastics. 2020. no. 9–10. pp. 35–39. doi: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39 (in Russian).

19 Wypych G. Handbook of Foaming and Blowing Agents. Toronto: ChemTec Publishing, 2017. 250 p.

20 Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. Plastics Additives Handbook. Translated from English. 6th ed. St. Petersburg: Professiya, 2010. 1144 p. (in Russian).

21 Krutko I., Danylo I., Kaulin V. Kinetics of azodicarbonamide decomposition in the presence of an initiator for obtaining solid foams. Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2019. no. 1. pp. 26–34. doi: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-26-34.

22 Vahidifar A., Khorasani S.N., Park C.B., Naguib H.E. Fabrication and Characterization of Closed-Cell Rubber Foams Based on Natural Rubber/Carbon Black by One-Step Foam Processing. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. vol. 55. no. 8. pp. 2407–2416. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04448.

23 Shuvaeva A.V., Goldenko D.R., Lyusova L.R., Naumova Yu.A. Rheometric Studies of Vulcanization and Pore Formation Processes of Foamed Elastomeric Materials. Rubber and Resin. 2017. vol. 76. no. 3. pp. 166–171. (in Russian).

24 Tolstov A.M., Naumova Yu.A., Trusov A.S. Study of Synergistic Effects Implemented by Blowing Agent – Activator Systems in Closed-Cell Materials Based on EPDM. South Siberian Scientific Bulletin. 2025. vol. 61. no. 3. pp. 78–83. doi: 10.25699/SSSB.2025.61.3.008 (in Russian).

25 Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyaev O.N. Technology of Elastomeric Materials. Moscow: Istek, 2009. 502 p. (in Russian).

26 Averko-Antonovich Yu.O., Omelchenko R.Ya., Okhotina N.A., Ebich Yu.R. Technology of Rubber Products. Leningrad: Khimiya, 1991. 352 p. (in Russian).

27 Dick J.S. Rubber Technology: Formulation and Testing. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010. 620 p. (in Russian).

28 Choi D., Kader M.A., Cho B.H. et al. Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science. 2005. vol. 98. no. 4. pp. 1688–1696. doi: 10.1002/app.22341.

29 Ghosh P., Katare S., Patkar P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model. Rubber Chemistry and Technology. 2003. vol. 76. no. 3. pp. 592–693. doi: 10.5254/1.3547762.

30 Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Boonkerd K., Somwangthanaroj A. Effect of azodicarbonamide on microstructure, cure kinetics and physical properties of natural rubber foam. Journal of Cellular Plastics. 2017. vol. 53. no. 3. pp. 287–303. doi: 10.1177/0021955X16652101.

31 Wang X., Feng N., Chang S. Effect of precured degrees on morphology, thermal, and mechanical properties of BR/SBR/NR foam. Polymer Composites. 2013. vol. 34. no. 6. pp. 849–859. doi: 10.1002/pc.22489.

32 Kichenko A.A. Restructuring of Spongy Bone Tissue: Mathematical Modeling. Russian Journal of Biomechanics. 2019. vol. 23. no. 3. pp. 336–358. doi: 10.15593/RZhBiomeh/2019.3.02 (in Russian).

33 Kichenko A.A., Tverie V.M., Nyashin Yu.I., Zaborovskikh A.A. Experimental Determination of the Structure Tensor of Trabecular Bone Tissue. Russian Journal of Biomechanics. 2011. vol. 15. no. 4. pp. 78–93. (in Russian).

34 Kichenko A.A., Tverie V.M., Sotin A.V. Mathematical Modeling of the Structure of Spongy Bone Tissue Using the Structure Tensor. Mathematical Methods in Technologies and Engineering. 2023. no. 9. pp. 41–44. doi: 10.52348/2712-8873_MMTT_2023_9_41 (in Russian).

35 Bayat H., Fasihi M., Zare Y., Rhee K. An experimental study on one-step and two-step foaming of natural rubber/silica nanocomposites. Nanotechnology Reviews. 2020. vol. 9. no. 1. pp. 427–435. doi: 10.1515/ntrev-2020-0032.

36 GOST 8.586.5–2005. State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Measurement of Flow Rate and Quantity of Liquids and Gases by Means of Standard Orifice Devices. Moscow: Standartinform, 2007. 143 p. (in Russian).

37 Lopez-Gonzalez E., Saiz-Arroyo C., Rodriguez-Perez M.A. Low-density open-cell flexible polyolefin foams as efficient materials for oil absorption: influence of tortuosity on oil absorption. International Journal of Environmental Science and Technology. 2020. vol. 17. pp. 1663–1674. doi: 10.1007/s13762-019-02576-0.

38 Lim T.T., Huang X. Evaluation of kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. Chemosphere. 2007. vol. 66. no. 5. pp. 955–963. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.062.

39 Choi H.M., Moreau J.P. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy. Microscopy Research and Technique. 1993. vol. 25. no. 5–6. pp. 447–455. doi: 10.1002/jemt.1070250516.

Сведения об авторах

Алексей М. Толстов аспирант, кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Кошелева Ф.Ф., Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, пр-т Вернадского, 78, г. Москва, 119454, Россия, tolstovalex2029@gmail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2266-9613

Юлия А. Наумова д.т.н., профессор, кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Кошелева Ф.Ф., Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, пр-т Вернадского, 78, г. Москва, 119454, Россия, naumova_yulia@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9968-8244

Елена Г. Поповских ведущий инженер-технолог, отдел разработок и исследований, Общество с Ограниченной Ответственностью Гавари Групп, ул. Ленина, д. 87, пгт Обухово, 142440, Россия, epopovskikh@bk.ru
https://orcid.org/0009-0009-9115-5131

Артём С. Трусов магистр, кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Кошелева Ф.Ф., Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, пр-т Вернадского, 78, г. Москва, 119454, Россия, trusoff.artyom2015@ya.ru
https://orcid.org/0009-0005-1758-3366

Вклад авторов

Алексей М. Толстов написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат
Юлия А. Наумова консультация в ходе исследования
Елена Г. Поповских обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провел эксперимент, выполнил расчёты
Артём С. Трусов обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провел эксперимент, выполнил расчёты

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Aleksey M. Tolstov graduate student, F.F. Koshelev department of chemistry and technology of elastomer processing, Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky Av., 78, Moscow, 119454, Russia, tolstovalex2029@gmail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2266-9613

Yulia A. Naumova Dr. Sci. (Chem.), professor, F.F. Koshelev department of chemistry and technology of elastomer processing, Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky Av., 78, Moscow, 119454, Russia, naumova_yulia@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9968-8244

Elena G. Popovskikh leading process engineer, research and development department, Limited Liability Company Gavary Group, Lenina St., Building 87, uts Obukhovo, 142440, Russia, epopovskikh@bk.ru
https://orcid.org/0009-0009-9115-5131

Artem S. Trusov graduate student, F.F. Koshelev department of chemistry and technology of elastomer processing, Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Vernadsky Av., 78, Moscow, 119454, Russia, trusoff.artyom2015@ya.ru
https://orcid.org/0009-0005-1758-3366

Contribution

Aleksey M. Tolstov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism
Yulia A. Naumova consultation during the study
Elena G. Popovskikh review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations
Artem S. Trusov review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 27/01/2025	**После редакции** 10/02/2025	**Принята в печать** 02/03/2026

Received 27/01/2025	**Accepted in revised** 10/02/2025	**Accepted** 02/03/2026