

На правах рукописи



Ворончихин Василий Дмитриевич

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ОЛИГОДИЕНАМИ

2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Красноярск 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (ФГБОУ ВО «СибГУ им. М. Ф. Решетнева»)

Научный консультант доктор технических наук, профессор
Карманова Ольга Викторовна
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Официальные оппоненты: **Каблов Виктор Федорович**
доктор технических наук, профессор, Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», кафедра «Химическая технология полимеров и промышленная экология», профессор
Люсова Людмила Ромуальдовна
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра «Химия и технология переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева», заведующий
Вольфсон Светослав Исаакович
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», заведующий

Ведущая организация: ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук»

Защита состоится «15» ноября 2024 г. в «13» часов «30» минут на заседании диссертационного совета 24.2.287.03 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан «13» августа 2024 года.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций 24.2.287.03,
кандидат технических наук

Власова Л. А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современных условиях для повышения качества полимерных изделий, увеличения их эксплуатационного ресурса при одновременном обеспечении экологической безопасности требуется разработка новых рецептурных и технологических решений при их создании. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) состоят из компонентов, которые можно отнести к одному из классов: полимеры, наполнители, структурирующие и функциональные технологические добавки, каждый из которых оказывает влияние на их свойства. В качестве пластификаторов и функциональных технологических добавок в настоящее время широко используются продукты нефтепереработки, при использовании которых основная проблема связана с вымыванием пластификаторов во время эксплуатации изделий. В связи с ужесточением экологических требований по их применению в эластомерных изделиях разработка новых ПКМ, содержащих низкомолекулярные каучуки и подходов к формированию каучук-олигомерных матриц является одним из способов решения данной проблемы.

Повышение качества изделий из эластомерных материалов достигается созданием матриц, сочетающих высоко- и низкомолекулярную карбоцепную компоненту, что отражено в работах А. А. Донцова, В. Н. Кулезнева, А. М. Огредя, Д. Б. Богуславского, В. Ф. Каблова, А. Г. Шварца, Ю. С. Липатова, Ю. Л. Морозова, А.Е. Чалых, D. R. Paul, L. H. Sperling и др. исследователей. Низкомолекулярные каучуки хорошо совместимы с высокомолекулярными, что обеспечивает улучшение технологических свойств композиций на всех стадиях переработки ПКМ. В этой связи установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами каучук-олигомерных композиций является одним из важнейших направлений создания высокоэффективных материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств, позволяющей значительно упростить и интенсифицировать технологию изготовления смесей и повысить качество готовых изделий. При этом основным фактором, обеспечивающим целенаправленное улучшение свойств композиции, является наличие полярных

концевых и (или) статистически распределенных функциональных групп олигомера.

Различия в кинетической подвижности и молекулярной массе высоко- и низкомолекулярных фракций приводят к преимущественной адсорбции олигомерной компоненты на поверхности дисперсных наполнителей и обеспечивают лучшее их диспергирование в полимерной матрице, что приводит к изменению насыщенности компонентами вулканизирующей группы возникающего контактного слоя «матрица-наполнитель».

В технологии полимеров из низкомолекулярных каучуков широкое распространение получили олигомеры диенового типа. Особый научный и практический интерес представляет создание ПКМ с использованием олигодиенов с функциональными группами: гидроксильными, карбонильными и карбоксильными. Их присутствие в структуре олигомера в сочетании с неопределенными звеньями обеспечивает совулканизацию низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций с образованием переходного слоя взаимопроникающих сетчатых структур.

Наличие функциональных олигодиенов в ПКМ обеспечивает образование областей с различными значениями модуля жесткости, приводящих к диссипации напряжений и, как следствие, способствующих увеличению эксплуатационной выносливости, особенно в динамическом режиме нагружений. В этой связи процессы структурообразования ПКМ в присутствии функциональных олигодиенов требуют теоретического обоснования и рекомендаций для их практического применения.

Разработка новых научных подходов и совокупности технологических решений, направленных на эффективное применение промышленно выпускаемых олигодиенов и вовлечение в производственную деятельность новых функциональных олигомеров при создании каучук-олигомерных композиций с улучшенным комплексом свойств является актуальной научной проблемой, имеющей важное значение для экономики Российской Федерации в разрезе приоритетных направлений проектов технологического суверенитета.

Целью работы является разработка научно-обоснованных принципов модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами, исследование процессов структурообразования каучук-олигомерных композиций, углубление представлений о механизме их межфазного взаимодействия в присутствии дисперсных и волокнистых наполнителей, что в совокупности позволяет создавать резиновые изделия с улучшенными техническими характеристиками.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор научно-обоснованного метода модификации высокомолекулярных каучуков олигомерами с учетом процессов фазового разделения, возникающего при изготовлении каучук-олигомерных композиций на основе систематизации научных, методологических и практических проблем получения и использования ПКМ;

- теоретическое и экспериментальное исследование совместимости высоко- и низкомолекулярных полимеров с учетом их функциональности и молекулярно-массовых характеристик;

- оценка реологических свойств полимер-олигомерных систем с точки зрения термодинамической совместимости ее компонентов;

- изучение кинетики структурирования каучук-олигомерных композиций в присутствии вулканизирующих агентов различного типа;

- исследование межфазного взаимодействия в каучук-олигомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители;

- получение, применение олигомерных продуктов комплексной переработки шин и исследование их влияния на процессы структурообразования в каучук-олигомерных композициях;

- апробация разработанных научных подходов целенаправленной модификации эластомеров функционализированными олигодиенами с целью повышения качества резиновых изделий при их использовании; технико-экономическое обоснование предлагаемых технических решений.

Научная новизна заключается в разработке и обосновании новых подходов к модификации эластомерных материалов олигодиенами с разной функциональностью, отличающихся от известных положений учетом параметров межфазного взаимодействия и структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях переработки ПКМ.

Разработан новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков с учетом их функциональности и молекулярно-массовых характеристик, позволяющий рассчитать коэффициент упаковки цепных молекул олигомера, более точно установить величину параметра растворимости, и, как следствие, прогнозировать его пластифицирующее действие.

На основании проведенных исследований уточнен механизм вулканизации каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда. Установлен эффект активации ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами, проявляющийся в сокращении индукционного периода вулканизации на 20-70% и увеличении скорости вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков благодаря протеканию реакций сульфенамида с поликетонем, что подтверждено методами ИКС и ЯМР.

Установлены зависимость реологических, вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиена и взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью карбонилсодержащих и пластифицирующим эффектом олигодиенов: снижение полярности в ряду СКД-9→СКД-КТР→СКД-ГТРА→СКД-0 обуславливает усиление пластифицирующего действия олигомера в полярной матрице бутадиен-нитрильном каучук.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители.

Показана возможность повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука,

наполненного кремнекислотным наполнителем в присутствии олигодиенов при обработке ультразвуком.

Предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса. Показано, что при совместном выделении каучука с олигодиеном улучшаются технологические свойства эластомерного материала, а также снижается энергопотребление на его обработку.

По аналогии с функционализацией олигодиенов предложено использование метода карбоксидирования для получения из отработанных шин и РТИ вторичных продуктов, содержащих олигомеры с функциональными группами, предназначенных для использования в составе резин различного назначения. Наличие олигомерной компоненты в диапазоне от 6,5 до 18 % обеспечивает необходимую пластичность резиновым смесям и, как следствие, улучшение перерабатываемости на технологическом оборудовании.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В результате проведения комплексных исследований разработаны новые эластомерные материалы, модифицированные олигодиенами с функциональными группами, применение которых позволяет значительно улучшить технологические свойства резиновых смесей и технические свойства резин на их основе.

Разработанный новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных соединений позволяет в сочетании с установленными закономерностями вязкого течения олигомеров сократить затраты времени и иных ресурсов на создание новых композиционных материалов.

Предложенные технологические решения позволяют ускорить процесс изготовления резиновых изделий на разных стадиях производства и снизить экологические риски за счет отказа от пластификаторов и мягчителей нефтяного происхождения.

Установлено, что использование функциональных олигомеров в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков, предназначенных для изготовления комплектующих технологического оборудования, позволяет увеличить межремонтный период обслуживания оборудования, что подтверждается актами испытаний.

Впервые разработаны и промышленно апробированы составы эластомерных композиций, содержащих поликетоны

диенового типа для изготовления формовых РТИ с повышенной стойкостью к углеводородам, морозостойкостью и динамической выносливостью.

Показано преимущество использования функционализированных девулканизатов, полученных на основе продуктов глубокой переработки шин в составе эластомерных композиций по сравнению с традиционно применяемыми марками регенерата, что позволяет более эффективно решать вопросы утилизации эластомерсодержащих отходов.

Результаты работы прошли промышленную апробацию и внедрены в производство на АО «Красноярский завод синтетического каучука», АО «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», ООО «ЭЛКОНТ» (г. Ярославль), ООО «РПИ КурскПром» (г. Курск), ООО «СОВТЕХ» (г. Воронеж), ООО «НТ-Новые технологии» (г. Воронеж), ООО «Ред Стил Тайерс» (г. Красноярск), ИП Лисютин В.В. (г. Красноярск), ООО «ШинТехРесурс» (г. Красноярск), ООО «Проффи.ру» (г. Красноярск), ООО «ТЕСТА» (г. Красноярск). Экономическая эффективность от внедрения разработок составила более 35,0 млн. руб. в год.

Материалы диссертационного исследования использованы при чтении курса «Структура и свойства резины» в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (г. Красноярск) и курса «Структура и свойства материалов из полимеров» в ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (г. Киров). Часть результатов диссертационной работы внедрена в учебный процесс Факультета подготовки кадров ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» в рамках курсов повышения квалификации сотрудников АО «Красноярский завод синтетического каучука».

Методология и методы исследований. Научная методология исследований основана на базовых знаниях закономерностей изменения свойств олигомеров, каучуков, эластомерных композиций. Методы исследования включали ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопию, ГПХ, ДТА, ТГА, стандартизованные методы определения свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.

Положения, выносимые на защиту:

- новые подходы к модификации эластомерных материалов олигодиенами с разной функциональностью, отличающихся от известных положений учетом параметров межфазного взаимодействия и структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях их жизненного цикла;

- новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков с учетом их функциональности и молекулярно-массовых характеристик. Метод позволяет рассчитать коэффициент упаковки цепных молекул олигомера и более точно определить значение параметра растворимости совмещаемых материалов;

- механизм вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда в присутствии, а также механизм активации ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа;

- зависимость реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиена и взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью карбонилсодержащих и пластифицирующим эффектом функционализированных олигодиенов;

- зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители;

- возможность использования функционализированных олигодиенов для повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука, наполненных кремнекислотным наполнителем;

- способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса и, связанное с этим, изменение технологических и технических свойств эластомерных материалов;

- использование продуктов карбоксидирования отработанных шин и РТИ, содержащих олигомеры с функциональными группами, в составе резин различного назначения.

Достоверность научных положений и выводов. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе,

базируются на значительном объеме экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик исследования олигомеров, каучуков, резиновых смесей, вулканизатов и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств. Разработанные рекомендации подтверждены в производственных условиях на предприятиях и в научно-производственных организациях, выпускающих каучуки, эластомерные материалы, резинотехнические изделия.

Личный вклад автора заключается в определении научного направления исследований, разработке способов решения задач теоретического и экспериментального характера, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании научных положений, выводов и рекомендаций, внедрении теоретических и практических результатов в промышленность, учебный и научно-исследовательский процессы. Результаты исследований получены автором лично или при его непосредственном руководстве.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены и обсуждены на 48 международных, всероссийских и региональных научно-технических конференциях и симпозиумах, в том числе: Всероссийской конференции «Лесной и химический комплексы - проблемы и решения» (Красноярск, 2007-2009, 2011-2017); Международной конференции «Modern problems of polymer science» (Санкт-Петербург, 2008, 2009); Всероссийской конференции «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2009, 2010); Международной конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 2009, 2011, 2012, 2014-2024); Всероссийской конференции «Каучук и резина-2010» (Москва, 2010); Всероссийской конференции «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2010); Международной конференции-школе «Олигомеры-2011» (Казань, 2011), «Олигомеры-2013» (Ярославль, 2013), «Олигомеры-2015» (Волгоград, 2015); Всероссийской конференции «Каучук и резина : традиции и новации»

(Москва, 2013, 2016-2019, 2021, 2023, 2024); научном семинаре «Перспективы получения и применения углеродных материалов и композитов» (Омск, 2014); XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Черноголовка, 2017); Международной конференции-школе «Олигомеры-2017» (Черноголовка, 2017); XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019» (Нижний Новгород, 2019); «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ» (Воронеж, 2019, 2022) и др.

Изделия на основе каучук-олигомерных композиций, разработанных автором, представлены на Общегородской ассамблее «Красноярск. Технологии будущего» (2011, 2012).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 06-03-08156-офи «Синтез и свойства нового типа жидких функциональных каучуков на основе ненасыщенных поликетонов» (2006-2007), 08-03-12071-офи «Разработка научных основ метода контролируемой деполимеризации вулканизированных каучуков с использованием закиси азота» (2008-2009), 17-03-00706 «Разработка научных основ модифицирования и улучшения физико-механических свойств эластомерных и клеевых композиций с помощью функциональных олигомеров нового типа - ненасыщенных поликетонов» (2017-2019), 08-03-12071-моб-з-рос (2010), гранта Красноярского краевого научного фонда № 12TS028 (2008). Результаты работы использовались при выполнении проекта № 05.607.21.0310 (RFMEFI60719X0310) «Исследование модифицированных интеллектуальных полимерных материалов, разработка на их основе армированных ультрагибких и упругих конструкций мембранных антенн космических аппаратов» по Федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (2019-2020).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 143 работы, в том числе 26 статей в рекомендованных ВАК изданиях, 16 из которых проиндексированы в базах Scopus и Web of Science, 4 патента РФ на изобретения, 2 международных заявки на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованных источников из 508 наименований, 22 приложений и изложена на 468 страницах, включающих 92 таблицы, 145 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен анализ теоретических и прикладных проблем производства и эксплуатации каучук-олигомерных композиционных материалов, что позволило определить цели и задачи исследования.

Обзор состояния теоретических аспектов и практических решений в области синтеза и применения олигодиенов различной функциональности показывает, что создание каучук-олигомерных композиций ранее являлось предметом множества исследований преимущественно практической направленности. Последовавший за этим период сокращения исследовательских работ в области смесевых полимер-олигомерных материалов в настоящее время меняется на период активного изучения и применения олигодиенов при модификации каучуков, создании шин и РТИ, что обусловлено полифункциональностью и экологической безопасностью олигодиенов.

Полимерная композиция представляет собой микрогетерогенную гетерофазную смесь разнородных компонентов, совокупность свойств которых обеспечивает требуемый уровень технологических или технических характеристик. Каждый ингредиент полимерного материала, придавая изделию определенные свойства, сам является «объектом исследования», т.к. обладает строго индивидуальными параметрами (например, составом, дефектностью структуры и т.д.), изменяющимися на каждой стадии технического синтеза ПКМ. В тоже время, многие свойства являются следствием коллективных взаимодействий компонентов системы.

Существующие в настоящее время методические инструменты, определяющие теоретические зависимости «структура-

свойства» и «структура-активность» компонентов достаточно информативно представлены для широкого спектра ПКМ. Однако здесь не достаточно учтено влияние таких интересных с научной и практической точек зрения компонентов полимерных композиций, как олигомеры на свойства ПКМ и процесс их получения. Высокая совместимость с полимерной матрицей, реакционная способность функциональных групп и малая молекулярная масса позволяют отнести олигомеры к полифункциональным соединениям.

Использование олигомеров с разной структурой, молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью существенно изменяет и преобразует структуру эластомерных композиций (рис. 1), вследствие чего необходимо корректировать существующие методические инструменты.

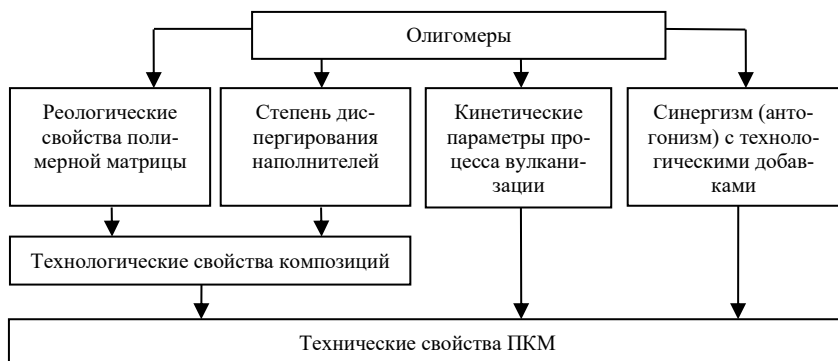


Рисунок 1. Структурная схема, определяющая влияние олигомеров на свойства полимерных композиционных материалов

Создание каучук-олигомерных композиций подразумевает получение полимерной матрицы, сочетающей высоко- и низкомолекулярную компоненту. При этом процессы фазового разделения, возникающие в процессе изготовления эластомерных материалов, вызывают изменение технологических и эксплуатационных свойств, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Критерием эффективного использования каучук-олигомерных композиций является компромисс характеристик фазы, матрицы и межфазного слоя, основанный на многостадийности

структурообразующих процессов. При этом основной является проблема совместимости используемых компонентов.

Во второй главе представлены основные характеристики используемых материалов, методы исследования и обработки полученных результатов.

В качестве низкомолекулярной компоненты исследуемых систем использовались промышленные олигомерные каучуки СКД-0, СКД-ГТРА, СКД-КТР и опытные полибутадиеновые олигомеры СКД-7,5, СКД-9, синтезируемые ФГБОУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (г. Новосибирск).

В качестве высокомолекулярной компоненты каучук-олигомерных смесей использовались серийные эластомеры общего (СКД-2; СКД-НД, СКИ-3, СКИ-5, СКС-30АРК, СКМС-30АРК, СКЭПТ-50, Keltan®512) и специального (БНКС-18АН(АМН), БНКС-28АН(АМН), БНКС-33АН(АМН), БНКС-40АН(АМН), СКН-26-5, DENKA Chloroprene PS-40А) назначения.

При изготовлении модельных, стандартных и промышленных полимер-олигомерных композиций использовались серийно производимые компоненты, соответствующие требованиям нормативной документации.

Основными методами исследования структуры и свойств высоко- и низкомолекулярных полимеров и смесей на их основе являлись современные взаимодополняющие методы: ИК- и УФ-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ, а также стандартные методы испытания реологических, реометрических и физико-механических характеристик эластомерных материалов.

В работе проведена оптимизация параметров модифицированных полимер-олигомерных композиций с использованием центрального ортогонального композиционного планирования.

Третья глава посвящена сравнительному исследованию выпускаемых олигомеров, синтезируемых методом радикальной полимеризации и олигомеров, получаемых селективной деструкцией высокомолекулярных каучуков.

Промышленно выпускаемые в Российской Федерации нефункциональный низкомолекулярный каучук СКД-0, функциональные олигодиены СКД-КТР и СКД-ГТРА, а также

синтезируемый в Институте катализа СО РАН карбонилсодержащий олигодиен образуют ряд олигомеров с увеличивающейся полярностью и реакционной способностью кислородсодержащих функциональных групп.

Вследствие отсутствия единого подхода при обозначении полимерных материалов как технических продуктов для идентификации карбонилсодержащих олигомеров, полученных методом карбоксидирования был использован термин «поликетон», отражающий сущность полученного соединения. Образующиеся в процессе карбоксидирования олигомерные продукты были обозначены по типу основы, т.е. СКД, с указанием содержания (масс. %) функциональных (карбонильных) групп, например олигомер СКД-9, т.е. олигодиен содержащий 9,0 масс. % статистически распределенных карбонильных групп.

Полярность функциональных групп, входящих в структуру олигомолекул исследуемых низкомолекулярных каучуков коррелирует с константой σ -Тафта, что позволяет сформировать ряд по убыванию их диполь-дипольного момента $C=O$ ($\sigma_{CO} = 2,78$) $>$ CNO ($\sigma_{CNO} = 2,73$) $>$ $COOH$ ($\sigma_{COOH} = 1,73$) $>$ OH ($\sigma_{OH} = 1,69$) $>$ CH_3 ($\sigma_{CH_3} = 0$). Исходя из полученной зависимости, исследуемые олигодиены по убыванию полярности и интенсивности межмолекулярного взаимодействия образуют ряд СКД-9 $>$ СКД-КТР $>$ СКД-ГТРА $>$ СКД-0.

Во всех исследуемых образцах олигомеров имеются полосы поглощения $969-966\text{ см}^{-1}$ и $741-739\text{ см}^{-1}$, указывающие на присутствие 1,4-звеньев *транс*- и *цис*-конфигурации, а также 1,2-структуры, наличие которой подтверждается пиками при $913-911\text{ см}^{-1}$ (табл. 1).

Наличие в спектре низкомолекулярного каучука СКД-КТР дублета полос при 1448 см^{-1} и 1436 см^{-1} обусловлено вращением вокруг связи $C-C$ с возникновением *транс-гош*-конформации олигомолекул. Присутствие *гош*-конформации в олигодиене СКД-ГТРА подтверждается интенсивными колебаниями при 1437 см^{-1} (табл. 1).

Таблица 1. Отнесение полос поглощения, карбоцепной основы и функциональных групп олигобутадиенов

Отнесение полос поглощения	Тип функционального олигодиена			
	СКД-0	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-9
Карбоцепной фрагмент цепи				
$\delta_{\text{н}}$ (CH_2)	1448	1437	1448, 1436	1448
$\delta_{\text{в}}$ (CH_2)	1370	1383	1383	1370
$\delta_{\text{пл+}}$ (CH)	1040	1040	1040	1039
γ_{w} ($-\text{CH}=\text{CH}-$) <i>транс</i> -структура	967	966	966	969
γ_{w} ($-\text{CH}=\text{CH}-$) (1,2-структура)	911	911	911	912
γ_{w} ($-\text{CH}=\text{CH}-$) (<i>цис</i> -структура)	740	740	740	740
Функциональные группы				
$-\text{CN}$	2235	2233	2234	-
$\text{O}-\text{H}$ (гидроксильные группы)	-	3740	3742	3740
$\text{C}=\text{O}$ (альдегиды)	1729	1727	-	-
$\text{C}=\text{O}$ (кетоны)	-	-	1713	1715

Низкомолекулярный каучук СКД-9 содержит в своей структуре карбонильные группы (п.п. 1715 см^{-1}), СКД-ГТРА – гидроксильные (п.п. 3740 см^{-1}), СКД-КТР – карбонильные и гидроксильные (1713 см^{-1} и 3742 см^{-1} соответственно), СКД-0 – не имеет интенсивных полос поглощения, которые могут соответствовать функциональным группам. Отсутствие заметных полос валентных колебаний альдегидного водорода вблизи 2720 см^{-1} в спектре олигомера СКД-9 свидетельствует о том, что карбонильная группа (п.п. 1715 см^{-1}) – кетонного типа.

На спектрах исследуемых олигодиенов зарегистрированы полосы малой интенсивности, характерные для кислородсодержащих структур типа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{OH}$ ($1280\text{-}1270\text{ см}^{-1}$ и $1170\text{-}1140\text{ см}^{-1}$ соответственно). Наличие подобных структур обусловлено окислительными процессами диеновой основы олигомеров. Этим же объясняется присутствие в структуре низкомолекулярных каучуков СКД-0 и СКД-ГТРА группы $\text{C}=\text{O}$ альдегидного характера (табл. 1). Установленное наличие фрагмента $-\text{CN}$ в составе олигомеров СКД-0, СКД-ГТРА и СКД-КТР (табл. 1) обусловлено применением азодинитрильных инициаторов на основе изомасляной кислоты.

Проводимый в соответствии с ГОСТ 19920.2-74 расчет соотношения *цис*-, *транс*- и 1,2-звеньев показал, что олигомер СКД-9 содержит преимущественно 1,4-*цис*-звенья, а олигодиены СКД-0, СКД-КТР и СКД-ГТРА – 1,4-*транс*-звенья (табл. 2).

Таблица 2. Микроструктура диеновых олигомеров

Тип олигодиена	Содержание звеньев, %		
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-
СКД-0	28,24	53,15	18,61
СКД-ГТРА	28,16	53,24	18,60
СКД-КТР	27,92	53,14	18,94
СКД-9	72,37	16,95	10,68

Радикальная полимеризация бутадиена в присутствии азодинитрильных инициаторов при синтезе олигомеров СКД-0, СКД-КТР и СКД-ГТРА позволяет получить низкомолекулярные каучуки с близким уровнем полидисперсности (табл. 3).

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики диеновых олигомеров

Показатели	Тип функционального олигодиена			
	СКД-0	СКД-9	СКД-КТР	СКД-ГТРА
Полидисперсность	1,8	3,2	1,9	1,7
Молекулярная масса, г/моль:				
- среднечисловая, M_n	$3,0 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^3$
- средневесовая, M_w	$5,5 \cdot 10^3$	$17,2 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$
- Z-средняя, M_z	$9,1 \cdot 10^3$	$36,2 \cdot 10^3$	$13,9 \cdot 10^3$	$10,0 \cdot 10^3$
- пиковая	$4,5 \cdot 10^3$	$12,3 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$

Повышенная полидисперсность олигомера СКД-9 (более чем на 70 % относительно других олигомеров) обусловлена особенностью процесса его получения. Под действием закиси азота, помимо функционализации основной цепи, происходит разрыв макромолекул с образованием молекул различной массы, на что указывает значительное отличие пиковой и средневесовой молекулярных масс в олигомере СКД-9 (табл. 3).

Обладая близкими значениями молекулярной массы, олигомеры СКД-0, СКД-КТР и СКД-ГТРА значительно различаются по уровню $\eta_{\text{дин}}$ (рис. 2). Наименьший уровень $\eta_{\text{дин}}$ наблюдается у неполярного олигодиена СКД-0, а максимальный – у олигомера СКД-КТР.

У олигодиена СКД-9, несмотря на наличие в структуре статистически распределенных групп $C=O$ и повышенную молекулярную массу, $\eta_{дин.}$ имеет меньший уровень, чем низкомолекулярный каучук СКД-КТР (рис. 2) вследствие большей полидисперсности.

Значительные различия реологических свойств исследуемых низкомолекулярных каучуков наблюдаются в интервале от +20 до +60 °С (рис. 2).

Дальнейшее увеличение температуры испытания до +80 °С приводит к уменьшению зависимости $\eta_{дин.}$ олигомеров от температуры испытания.

При температурах от 100 до 120 °С, моделирующих температурный режим изготовления резиновых смесей в роторных смесителях, значения $\eta_{дин.}$ исследуемых олигомеров имеют практически одинаковый уровень (рис. 2). Это свидетельствует о том, что поведение низкомолекулярных каучуков СКД-0, СКД-КТР, СКД-ГТРА и СКД-9 как реологических добавок идентично, что исключает необходимость корректировки технологических режимов при использовании олигодиенов различных типов.

В четвертой главе представлено решение вопроса оценки совместимости функциональных олигомеров с высокомолекулярной матрицей в растворах и модельных смесях.

Определение совместимости высоко- и низкомолекулярных полимеров традиционно производится расчетным путем с использованием δ , как критерия совместимости компонентов.

В процессе создания полимерных материалов наряду с изменениями объема системы, вызванного образованием химических связей, происходит изменение плотности упаковки образующейся матрицы цепных молекул. Плотность упаковки полимеров зависит от свойств макромолекул, в первую очередь от химического строения элементарных звеньев. Коэффициент упаковки цепных

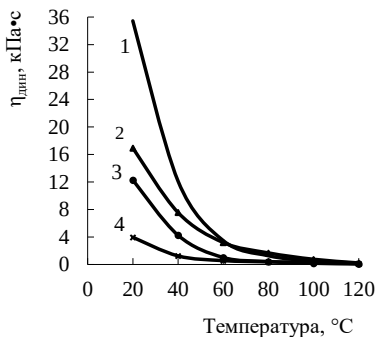


Рисунок 2. Зависимость $\eta_{дин.}$ олигодиенов СКД-КТР (1), СКД-9 (2), СКД-ГТРА (3) и СКД-0 (4) от температуры испытания

молекул K представляет собой отношение собственного объема атомов и групп атомов, входящих в молекулу к истинному объему, определяемому на основании экспериментальных данных по плотности полимера.

$$K = \frac{V_{\text{собств.}}}{V_{\text{ист.}}} = \frac{N_A \cdot \sum \Delta V_i}{M \cdot \rho^{-1}}, \quad (1)$$

где $\sum \Delta V_i$ – Ванн-дер-Ваальсовский объем атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – молекулярный вес повторяющегося звена; ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро.

Формула (1) справедлива для молекул, состоящих из повторяющихся звеньев одинаковой конфигурации и химической структуры. Для функциональных олигомеров применение подобных расчетов сопряжено с большой вероятностью ошибки вследствие ряда факторов, основными из которых являются:

- звенья в сополимерах могут значительно отличаться по химическому строению (например, в олигомерных сополимерах бутадиена и акрилонитрила);
- при одинаковом строении цепной части олигомеры могут отличаться функциональными группами, концевыми или расположенными по длине цепи (статистически или регулярно);
- олигомеры, как и их высокомолекулярные аналоги, обладают ММР, которое характеризуется, например, среднестатистическим молекулярным весом;
- целенаправленное изменение условий синтеза олигомеров обеспечивает получение молекул с определенным упорядоченным стерическим расположением повторяющихся звеньев (например, образование молекул с *цис*- и *транс*-конфигураций).

В связи с этим целесообразно преобразовать формулу (1) за счет следующих допущений:

а) для расчетов необходимо использовать усредненное значение молекулярной массы, например, M_w .

б) инкремент $\sum \Delta V_i$ представить как инкремент объема молекулы $\sum \Delta V$, состоящей из групп разного химического строения

$$\sum \Delta V_i = \sum \Delta V = n_1 \cdot \sum \Delta V_1 + n_2 \cdot \sum \Delta V_2 + \dots + n_j \cdot \sum \Delta V_j, \quad (2)$$

где n_j – количество функциональных групп или мономерных

звеньев типа j в сополимере; $\sum \Delta V_j$ – ванн-дер-ваальсовский объем функциональной группы или мономерного звена типа j в сополимере, который состоит из Ванн-дер-Ваальсовских объемов атомов и групп атомов, входящих в структурное звено.

С учетом допущений уравнение (1) принимает вид:

$$K = \frac{N_A \cdot (n_1 \cdot \sum \Delta V_1 + n_2 \cdot \sum \Delta V_2 + \dots + n_j \cdot \sum \Delta V_j)}{M_w \cdot \rho^{-1}}. \quad (3)$$

Традиционный метод расчета показывает идентичность $V_{\text{звена}}$ для олигомеров СКД-0, СКД-ГТРА и СКД-КТР (табл. 4) и увеличение практически в 2 раза $V_{\text{звена}}$ для олигомера СКД-9. При этом K для каучуков СКД-КТР, СКД-ГТРА и СКД-9 одинаков. Модифицированный расчет позволяет рассчитать K для каждого олигомера и, определив объем молекулы, более точно установить величину δ (табл. 4).

Таблица 4. Плотности упаковки и параметр растворимости олигомеров

Тип олигомера	Традиционный расчет		Модифицированный расчет		δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	
	$V_{\text{звена}}$, Å ³	K	$V_{\text{молекулы}}$, Å ³	K	по методу Смолла	по методу Хоя
СКД-0	70,81	0,69	3911,7	0,64	8,20	7,89
СКД-КТР	70,81	0,72	6058,9	0,61	7,65	8,39
СКД-ГТРА	70,81	0,72	4790,3	0,69	8,35	9,38
СКД-9	140,26	0,72	6533,7	0,36	8,58	8,63

Учитывая близкий уровень δ , рассчитанного по методу Смолла и Хоя, можно предположить о степени гетерогенности или гомогенности полимерной композиции с позиции смешения составных частей.

Статистически распределенные карбонильные функциональные группы в молекулах СКД-9 формируют неоднородность матрицы и увеличивают гибкость цепи. Это обусловлено нерегулярным чередованием звеньев с разным объемом [$V_{(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)}$ - 82,6 Å³; $V_{(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-)}$ = 63,6 Å³]. Как следствие, в молекулярно неоднородных олигомерах и полимерах возможно определение только средней величины K и δ .

Применение в качестве высокомолекулярной составляющей 1,4-*цис*-полибутадиена, имеющего близкие значения δ относительно использованных олигомеров, не позволяет выявить четких зависимостей влияния плотности упаковки молекул на реологические свойства растворов (рис. 3А). Аморфная структура полибутадиена нивелирует различия олигомеров по плотности упаковки и не позволяет информативно прогнозировать их пластифицирующее действие.

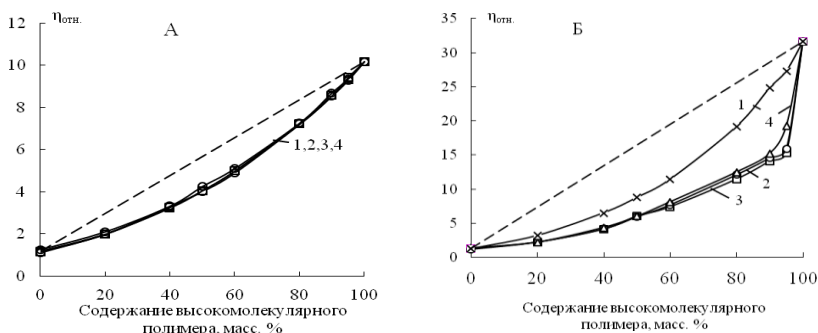


Рисунок 3. Изменение относительной вязкости ($\eta_{\text{отн.}}$) растворов смесей СКД+олигомер (А) и СКИ-5+олигомер (Б) ($C_{p-ra}=0,013$ г/мл; $T=298,15$ К). Олигомеры: СКД-0 (1); СКД-9 (2); СКД-ГТРА (3); СКД-КТР (4).

Обладая наиболее близким значением δ по отношению к каучуку СКИ-5, олигомер СКД-0 значительно меньше изменяет реологические характеристики растворов (рис. 3Б, кривая 1). Остальные олигомеры практически идентично влияют на вязкость растворов, а наблюдаемые отличия обусловлены их различием по молекулярным характеристикам.

В пятой главе рассматриваются вопросы влияния олигомерных каучуков на вулканизационно-кинетические характеристики модельных полимерных композиций.

Структурирующая активность ускорителей по отношению к олигомерам различна и определяется не только собственной способностью ускорителя распадаться на активные радикалы, но и функциональностью олигомерных молекул.

Исследования, проводимые на модельных смесях олигомер

– вулканизующий агент, показали, что низкомолекулярные каучуки по интенсивности структурирования располагаются в ряд СКД-9 > СКД-КТР > СКД-ГТРА > СКД-0 при взаимодействии с тиазольными (рис. 4А, рис. 4Б), с сульфенамидными ускорителями различной структуры (рис. 4В-5Д), с тиурамом Д (рис. 4Е) и перекисью Perkadox 14-40В-GR (рис. 4Ж)

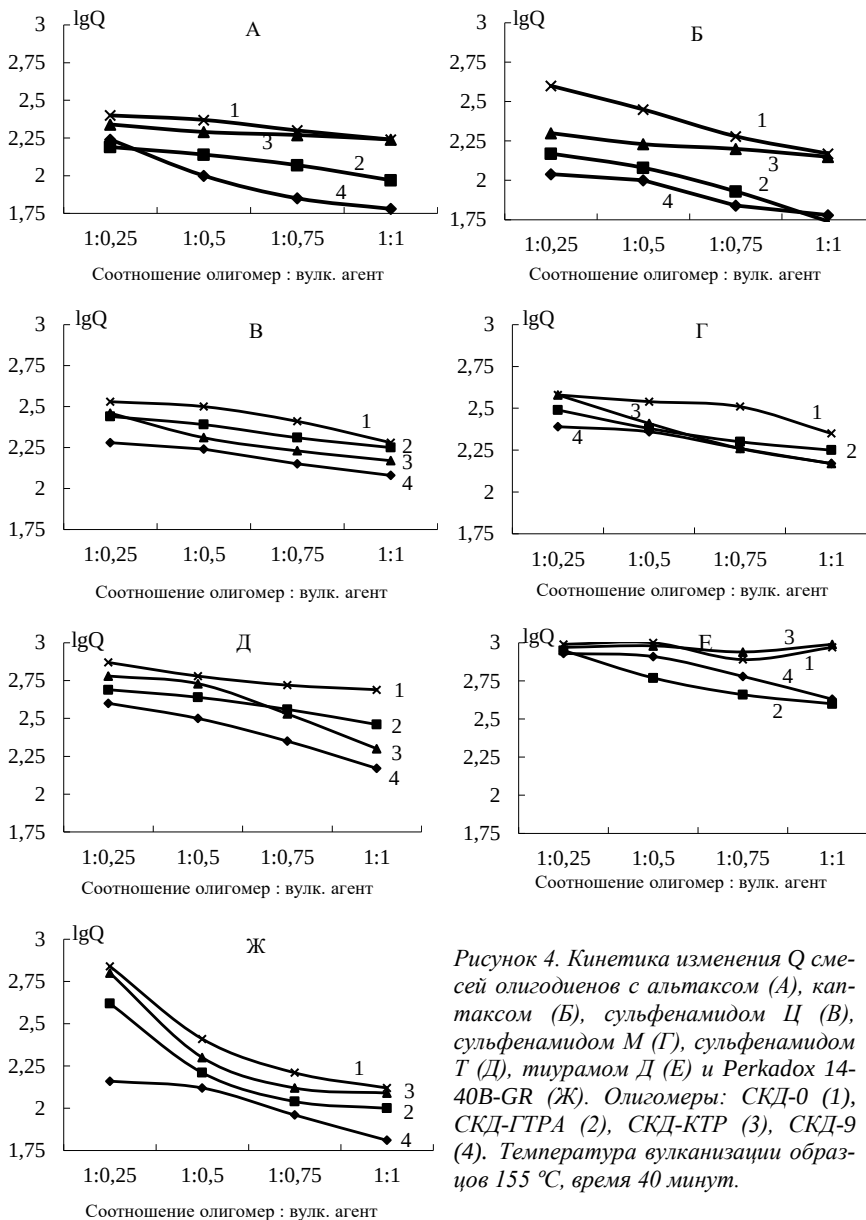
Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяются строением радикалов, образующихся при гомолитическом распаде ускорителя. Так, при вулканизации композиций в присутствии сульфенамида Ц, имеющего циклогексильный заместитель при азоте, установлены самые низкие значения индукционного периода и степени вулканизации (табл. 5, рис. 5А) относительно композиций, содержащих сульфенамид Т и сульфенамид М.

Скорость структурирования композиций, содержащих сульфенамид Т, заметно снижается, что связано со стерическими затруднениями трет-бутильного заместителя в аминной компоненте ускорителя (табл. 5, рис. 5А).

Наличие в эластомерной композиции поликетона СКД-9 в значительной степени нивелирует отличия в действии используемых в работе ускорителей. Все исследуемые каучук-олигомерные смеси характеризуются близкими скоростями вулканизации и степенями сшивания (табл. 5, рис. 5Б).

Таблица 5. Влияние типа ускорителя вулканизации на реометрические характеристики ненаполненных композиций на основе каучука БНКС-28АМН (реометр MDR-2000, 165 °С)

Показатель	Тип ускорителя и состав полимерной части композиции					
	сульфенамид Ц		сульфенамид Т		сульфенамид М	
	БНКС	БНКС + СКД-9	БНКС	БНКС + СКД-9	БНКС	БНКС+ СКД-9
<i>ML</i> , дН·м	0,52	0,42	0,52	0,41	0,51	0,43
<i>MH</i> , дН·м	6,52	5,53	6,92	5,55	5,53	4,6
<i>t_{s1}</i> , мин	3,53	1,96	5,61	2,49	4,33	1,98
<i>tgδ₁₉₀</i>	0,063	0,081	0,058	0,076	0,084	0,11
<i>Rh</i> , дН/мин	3,30	1,01	2,99	1,12	1,96	1,12
<i>tRh</i> , мин	3,80	1,76	5,95	2,13	4,52	1,80



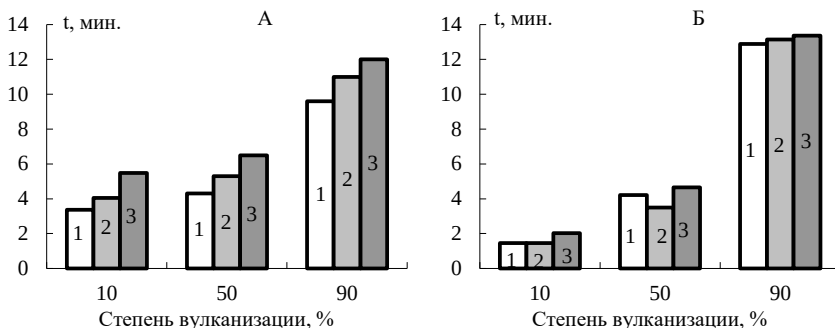


Рисунок 5. Время достижения заданной степени вулканизации в смесях на основе БНКС-28АМН без поликетона (А) и с поликетонам СКД-9 (Б) в присутствии сульфенамида Ц (1), сульфенамида М (2) и сульфенамида Т (3)

В присутствии олигомера СКД-9 в композициях резко (на 45-55 %) сокращается индукционный период, что, вероятно, обусловлено активацией распада сульфенамидного ускорителя за счет его взаимодействия с карбонильными группами поликетона.

Одновременно установленное снижение скорости вулканизации на 40-70 % в композициях, содержащих карбонилсодержащий олигомер (табл. 5) характеризует дезактивацию аминной компоненты распавшегося ускорителя.

Это качественно согласуется с результатами исследования взаимодействия сульфенамидов с поликетонам методом ИК-спектроскопии. Установлено (табл. 6), что интенсивность п.п. 1713 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп, уменьшается при совмещении поликетона со всеми ускорителями.

Взаимодействие сульфенамидов с карбонильными группами поликетона зависит, в первую очередь, от строения аминной компоненты ускорителя. Особенно значительно интенсивность п.п. $\text{C}=\text{O}$ групп уменьшается при взаимодействии олигомера СКД-9 с сульфенамидом Ц. Это согласуется с выводом о его более высокой реакционной способности в отношении поликетона по сравнению с другими ускорителями. Данные метода ИК-спектроскопии подтверждают, что сульфенамид Т обладает самой низкой реакционной способностью, так как в его присутствии интенсивность п.п. $\text{C}=\text{O}$ групп уменьшается в наименьшей степени (табл. 6).

Таблица 6. Относительное изменение (Δ) интенсивности полосы поглощения $C=O$ групп поликетона СКД-9 при взаимодействии с сульфенамидными ускорителями

Условия обработки	Интенсивность п.п. 1713 см^{-1} (Δ , отн. ед.)			
	без ускорителя	сульфенамид Ц	сульфенамид Т	сульфенамид М
при $23\text{ }^{\circ}\text{C}$	100	52	93	89
после прогрева ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин.)	100	35	48	42

Нагрев смесей поликетон-ускоритель при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин приводит к уменьшению п.п. 1713 см^{-1} более, чем в 2 раза, т.е. в указанных условиях более 50 % $C=O$ групп в поликетоне реагируют с сульфенамидами (табл. 6).

Введение олигомерного поликетона в композиции приводит к увеличению содержания низкомолекулярной золь-фракции. При этом ее содержание в вулканизатах на основе каучука СКД при введении СКД-9 возрастает в меньшей степени (на 3-4,5%) по сравнению с вулканизатами на основе каучука БНКС-28АМН (на 7,4-8,2%) при близких степенях сшивания. Очевидно, что благодаря более гетерогенному распределению поликетона в композиции на основе каучука СКД и повышенному содержанию сульфенамида Ц в низкомолекулярной фазе, достигается более высокая степень сшивания.

Кислородсодержащие олигомеры, взаимодействуя с сульфенамидными ускорителями вулканизации, понижают энергию диссоциации сульфенамидной связи $S-N$, что приводит к сокращению индукционного периода вулканизации (табл. 7).

Кислородсодержащие группы олигомеров увеличивают скорость диссоциации сульфенамидных ускорителей и, взаимодействуя с образовавшейся аминной компонентой, снижают структурирующую активность вулканизирующей группы в главном периоде вулканизации (табл. 7).

При введении олигодиенов СКД-0 и СКД-ГТРА установлено увеличение скорости вулканизации композиций на основе каучука СКД. Наблюдается увеличение скорости вулканизации при введении олигомера СКД-ГТРА в смесь на основе каучука СКИ-5. В смесях на основе БНК установлено заметное повышение скорости вулканизации при использовании олигодиена СКД-0 (табл. 7).

Таблица 7. Реометрические характеристики наполненных резиновых смесей (реометр РВС-5, 155 °С)

Показатели	Эластомерная основа	Без олигомера	Тип олигомера			
			СКД-0	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-9
t_{s1} , мин	1	4,50	4,75	3,75	5,50	3,0
	2	6,00	6,00	5,58	1,58	7,80
	3	1,82	1,73	1,77	1,82	1,11
t_{10} , мин	1	9,00	6,70	5,47	8,67	5,50
	2	6,10	6,05	5,58	1,50	8,00
	3	1,82	1,74	1,76	1,81	1,14
t_{50} , мин	1	13,80	9,97	8,22	13,58	11,25
	2	7,70	7,60	6,91	2,75	10,08
	3	2,71	2,60	2,77	2,79	5,05
t_{90} , мин	1	22,70	17,0	14,5	25,41	24,00
	2	12,33	9,58	8,83	5,75	13,83
	3	10,04	9,60	10,44	9,76	19,08
Δt , мин	1	18,20	12,25	10,75	19,91	21,00
	2	6,33	3,58	3,25	4,17	6,03
	3	8,22	7,87	8,67	7,94	17,97
v , мин ⁻¹	1	5,50	8,16	9,30	5,02	4,76
	2	15,80	16,58	30,77	23,98	16,58
	3	6,40	27,93	5,72	5,26	1,90

Эластомерная основа – каучуки СКД (№ 1), СКИ-5 (№ 2) и БНКС-28АМН (№ 3).

Шестая глава посвящена вопросам структурообразования в олигомерсодержащих полимерных композициях. Исследования проводились на композициях модельного и стандартного состава на основе каучуков общего и специального назначения.

Применение олигомеров снижает уровень межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице вне зависимости от их функциональности и молекулярных характеристик. Однако степень влияния на пластифицирующий эффект во многом определяется количеством и свойствами вводимого олигомера. Снижение полярности в ряду СКД-9→СКД-КТР→СКД-ГТРА→СКД-0 повышает эффективность пластифицирующего действия олигомеров в полярной матрице каучука БНКС (рис. 6А).

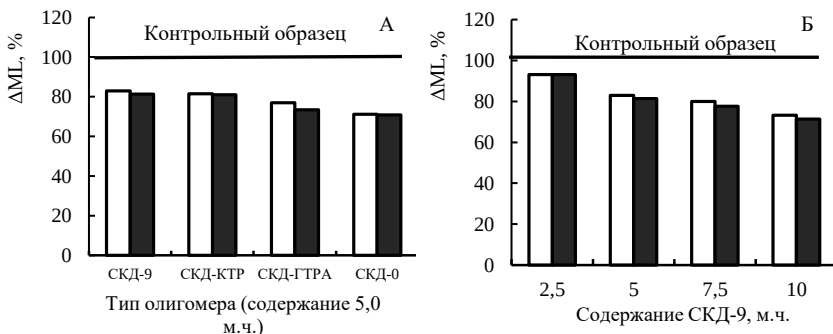


Рисунок 6. Относительное изменение (ΔML) вязкости по Муни ($ML(1+4)100^\circ C$) каучука БНКС-28АМН при его совмещении с олигомерами на стадии лакта (□) и на стадии вальцевания (■)

Увеличение дозировки олигомера СКД-9, вне зависимости от способа совмещения с высокомолекулярным каучуком, приводит к монотонному понижению вязкости полимера (рис. 6Б).

Изменение упруго-прочностных и усталостных свойств резин в зависимости от содержания поликетона в смеси носит экстремальный характер и оптимальные технические свойства резин достигаются при замене высокомолекулярного каучука на олигомер СКД-9 в количестве 5-10 м.ч. (рис. 7).

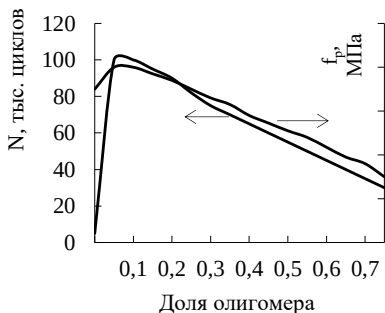


Рисунок 7. Влияние содержания олигомера СКД-9 в смеси на основе каучука СКД на усталостные (деформация 150 %) и прочностные свойства резин.

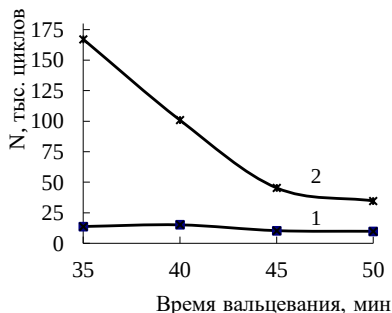


Рисунок 8. Зависимость динамических свойств от времени вальцевания наполненных смесей на основе СКД (1) и СКД + олигодиен СКД-9 (2) от времени вальцевания

При этом увеличение степени диспергирования технического углерода в эластомерной матрице, например П 324 в каучуке СКД, практически не влияет на усталостные свойства резин, а в смесях на основе каучука СКД с олигомерами приводит к снижению их уровня (рис. 8), что обусловлено миграцией технического углерода из фазы олигомера в матрицу каучука при вальцевании.

Эффективность действия олигодиенов в качестве диспергаторов технического углерода наиболее заметна в композициях содержащих 5 м.ч. олигодиена, как например, в композициях на основе каучука СКИ-5 (рис. 9). При этом, нефункциональный олигодиен СКД-0 обеспечивает более высокую степень гомогенизации композиции в сравнении с функциональными олигодиенами.

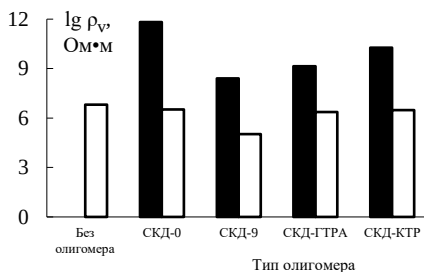


Рисунок 9. Влияние типа полимерной основы на ρ_v резиновых смесей при соотношении СКИ-5:олигомер 95:5 (■) и 90:10 (□).

Несмотря на увеличение степени диспергирования наполнителя образующаяся редкая вулканизационная сетка и увеличение доли свободного объема в эластомерной матрице не обеспечивают высокую прочность вулканизатам. С увеличением дозировки вводимого в композицию жидкого каучука f_p снижается (табл. 8).

Низкомодульная фаза композиционного материала, обеспечивает изделиям высокую динамическую усталостную выносливость. Установлено (табл. 8), что применение олигодиенов в количестве 5 м.ч. в качестве низкомолекулярной компоненты эластомерной основы повышает усталостную выносливость в режиме заданных деформаций на 5-13 %. Последующее увеличение содержания олигомера до 10 м.ч. повышает значение этого показателя до 20 %.

Среди образцов, подвергавшихся динамическому нагружению, выделяются вулканизаты, содержащие поликетон СКД-9.

Таблица 8. Результаты испытаний ненаполненных и наполненных композиций на основе СКН-5 с различными типами олигомеров

Наименование показателей	Соотношение высоко- и низкомолекулярной компоненты								
	100:0	95:5				90:10			
		Тип олигомера							
		СКД-0	СКД-9	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-0	СКД-9	СКД-ГТРА	СКД-КТР
ΔM , Н·м	<u>0,68</u>	<u>0,62</u>	<u>0,52</u>	<u>0,64</u>	<u>0,65</u>	<u>0,60</u>	<u>0,48</u>	<u>0,61</u>	<u>0,62</u>
	1,05	1,35	1,18	1,20	1,21	1,12	1,06	1,16	1,14
f_p , МПа	<u>22,07</u>	<u>24,17</u>	<u>15,17</u>	<u>25,08</u>	<u>20,48</u>	<u>17,33</u>	<u>10,63</u>	<u>18,79</u>	<u>14,90</u>
	26,52	27,94	21,49	26,39	21,53	23,32	17,95	20,91	20,54
N , тыс. циклов	<u>135,3</u>	<u>154,9</u>	<u>230,6</u>	<u>143,3</u>	<u>140,5</u>	<u>168,4</u>	<u>500,0</u>	<u>133,3</u>	<u>145,7</u>
	49,6	54,0	66,0	63,3	64,9	70,0	75,4	65,4	68,9

Числитель - ненаполненные композиции; знаменатель - наполненные композиции.

Динамическая усталостная выносливость ненаполненных вулканизатов, содержащих 5 м.ч. олигомера СКД-9, увеличивается на 70 %, а при дозировке 10 м.ч. – на 370 %, что обусловлено диссипацией прилагаемой нагрузки в неоднородно структурированной матрице композита.

Повышение степени диспергирования кремне-кислотного наполнителя в объеме насыщенной эластомерной матрицы в присутствии функциональных олигомеров обеспечивает увеличение $K_{у.сил.}$ (т.е. отношения f_p наполненных и ненаполненных вулканизатов), например, в смесях на основе СКЭПТ-50 (рис. 10). При этом диспергирующее смешение реализуется в большей степени в присутствии олигомера СКД-КТР (рис. 10).

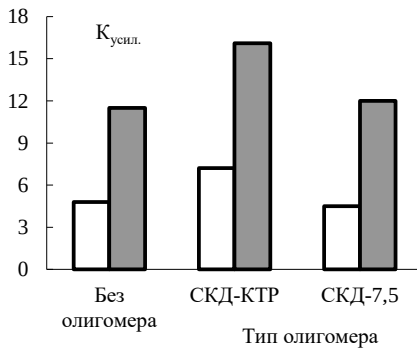


Рисунок 10. Коэффициент усиления вулканизатов на основе каучука СКЭПТ-50 при содержании 25,0 м.ч. ($\square$) и 50,0 м.ч. ($\blacksquare$) белой сажи БС-120 и 5,0 м.ч. олигомера

Сравнение способов совмещения кремнекислотного наполнителя с олигомерами показывает, что ультразвуковой способ более эффективен, чем традиционное смешение на вальцах (табл. 9).

Таблица 9. Влияние типа олигомерной добавки и способа ее совмещения с белой сажей БС-120 (25 масс. ч.) на относительное изменение (Δ , %) упруго-прочностных свойств вулканизатов на основе каучука Keltan®512

Показатели	Контрольная смесь	Тип олигомерной добавки			
		СКД-КТР		СКД-7,5	
		Способ совмещения олигомера и наполнителя			
		Вальцы	УЗД	Вальцы	УЗД
Δf_p , %	100	-35	+19	-14	+1
ΔL , %	100	-33	+12	-2	-13
$\Delta f_{разд}$, %	100	-54	-57	-50	-42
ΔQ , %	100	-62	-62	-60	-62

Применение метода карбоксидирования в процессе переработки изношенных шин и РТИ позволяет получать различные вторичные продукты, содержащие функциональные олигомеры в своем объеме, в том числе регенерат, имеющий в своем составе значительную долю карбонилсодержащих олигодиенов. Установлено, что увеличение времени карбоксидирования резиновой крошки приводит к увеличению содержания A_{ac} в девулканизате (регенерат РШК) (рис. 11).

Наименьшее содержание веществ, экстрагируемых ацетоном, наблюдается при обработке резиновой крошки в течение 1 и 3 часов (рис. 11).

Максимальное содержание $A_{хл.}$ в исследуемых образцах достигается при времени карбоксидирования 6 часов (рис. 11). Последующее увеличение времени синтеза регенерата (до 10 часов) приводит к снижению количества соединений, экстрагируемых хлороформом, что обусловлено интенсивными деструкционными явлениями, в результате которых образуются преимущественно соединения олигомерного характера.

Увеличение количества закиси азота, участвующей в деструкции карбоцепной основы вулканизата, приводит к увеличению доли фракций, растворимых как в ацетоне, так и в хлороформе (рис. 12).

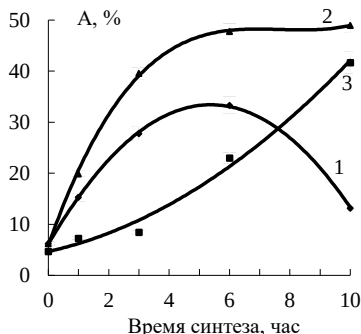


Рисунок 11. Влияние времени при синтезе регенерата методом карбоксидирования на содержание (А) веществ, экстрагируемых ацетоном (1), хлороформом (2) и хлороформом после ацетона (3)

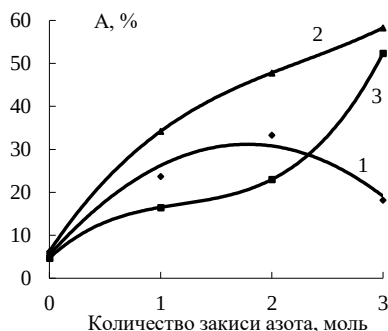


Рисунок 12. Влияние количества закиси азота используемой при получении регенерата на содержание (А) веществ, экстрагируемых ацетоном (1), хлороформом (2) и хлороформом после ацетона (3).

При этом отмечается, что увеличение количества закиси азота в реакционной среде, приводит к экстремальной зависимости количества соединений, растворимых только в хлороформе (рис. 12). Это характеризует снижение доли высокомолекулярной деполимеризованной фракции, способной к процессам структурирования при вулканизации.

Процесс регенерации резин не приводит к полной девулканизации эластичного наполнителя, т.е. к полному разрушению межмолекулярных сульфидных связей. В каждом из исследуемых образцов регенерата присутствует сера не только в виде межмолекулярных сульфидных связей (связанная сера), но и в свободном виде. Содержание связанной серы от общего количества определяемой серы составляет 65-84 %.

Наличие в составе регенерата углеводородных масел (РШТ-М) обеспечивает высокую пластичность продукту переработки шин (рис. 13). Применение битумных пластификаторов, содержа-

щихся в регенерате (РШТ-Б), понижает пластичность регенерата на 36 %, что в сочетании с малым содержанием раствори- мых в ацетоне соединений (2,2 %) затрудняет перерабатываемость регенерата на технологическом обо- рудовании.

Наличие олиго- мерной компоненты в образцах регенерата

РШК-1 и РШК-2 в количестве 6,5 % и 18 % (рис. 13), соответ- ственно обеспечивает необходимую пластичность продукту пере- работки шин и, как следствие, перерабатываемость на технологи- ческом оборудовании.

Сокращение t_{s1} при вулканизации регенератных композиций на основе девулканизата РШК обуславливается ускорением про- цесса образования бензтиазолильного радикала ускорителя, вслед- ствие взаимодействия с функциональными олиго- и макромолеку- лами регенерата, а также вовлечением в процесс вулканизации свободной серы, входящей в состав регенерата. Это приводит к ускорению процесса вулканизации и отражается на степени струк- турирования композиций (табл. 10).

Вулканизаты на основе опытного регенерата на фоне незна- чительного снижения f_{200} имели повышенную f_p (табл. 10) вслед- ствие меньшей дефектности структуры образующейся вулканиза- ционной сетки. Однородное распределение прилагаемой нагрузки, сопровождаемое ориентационными явлениями в эластомерной матрице, обеспечивает диссипацию напряжений и, как следствие, повышенную прочность материала при некритических деforma- циях.

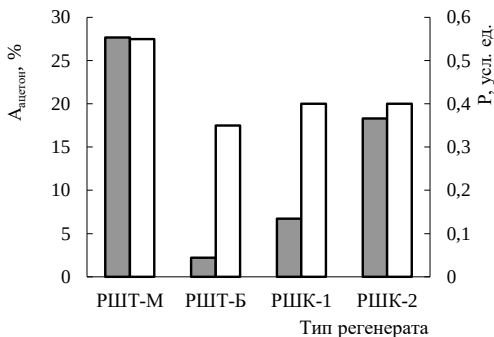


Рисунок 13. Влияние технологии производства регенерата на содержание экстрагируемых ацетоном низкомолекулярных соединений (■) и пластичность продукта (□)

Таблица 10. Реометрические характеристики регенератных композиций и упруго-прочностные свойства вулканизатов

Наименование показателей	Тип регенерата			
	РШТ-М	РШТ-Б	РШК-1	РШК-2
<i>Безртотный реометр РВС-5, температура 143 °С</i>				
ML , Н·м	0,21	0,04	0,07	0,07
MH , Н·м	1,21	1,52	0,95	1,56
t_{s1} , мин	2,0	1,3	1,1	1,2
t_{90} , мин	5,7	3,8	4,3	3,8
<i>Вулканизация 15 мин., температура 143 °С</i>				
f_{200} , МПа	4,77	4,78	4,65	4,70
f_p , МПа	6,34	6,60	8,04	9,30
ε , %	227	245	285	310
H_A , усл. ед.	62	62	60	61

Карбоксидированный регенерат является основой для получения углеродсодержащих наполнителей. Изменяя условия экстракции его растворимой части можно получать образцы углеродного олигомерсодержащего наполнителя (УОН) с разным содержанием серы (свободной и связанной) и долей растворимых веществ (табл. 11).

Таблица 11. Технические характеристики «вторичного» углеродсодержащего наполнителя и его влияние на вулканизационные свойства композиций и упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучука СКМС-30АРК

Наименование показателей	Тип углеродного наполнителя				
	Т900	ГЛС-3	УОН-1	УОН-2	УОН-3
Массовая доля, %					
A_{ac}	-	-	0,35	11,52	36,49
A_{xl}	-	-	2,81	3,47	14,19
$S_{св.}$, %	-	-	0,52	0,21	0,32
$S_{связ.}$, %	-	-	0,14	0,32	0,22
ML , Н·м	0,16	0,08	0,21	0,17	0,13
MH , Н·м	0,75	0,19	0,50	0,29	0,45
t_{s1} , мин	27,25	23,00	4,42	4,67	9,25
t_{90} , мин	48,50	43,00	15,83	13,67	24,50
f_p , МПа	9,78	4,95	4,63	3,92	5,69
ε , %	558	625	925	1076	1313
$K_{усл.}$	2,72	1,38	1,29	1,09	1,58
$f_{разд.}$, КН/М	20,43	21,92	16,25	15,02	18,69
α , м ³ /ГДж	123,07	135,22	82,33	79,31	83,84

Применение полученных образцов УОН, несмотря на отсутствие преимущества перед традиционными малоактивными углеродными наполнителями по упруго-прочностным показателям, позволяет значительно повысить износостойкость вулканизатов на их основе. Анализ результатов табл. 11 подтвердил возможность использования карбоксидированных регенератов типа РШК и наполнителя УОН в составе резин различного назначения.

В седьмой главе представлены результаты по применению функциональных олигомеров в составе эластомерных композиций бытового и промышленного назначения.

Основным направлением использования олигомерных соединений в каучук-олигомерных композициях является их применение в качестве «временных» пластификаторов. Современные тенденции предполагают отказ от пластификаторов нефтяного происхождения из-за наличия в их составе ПАУ. Качественный анализ показал отсутствие бензпирена и его производных во всех использованных в работе олигомерах.

Безопасность олигодиенов подтверждается данными по их поражаемости плесневыми грибами рода *Trichoderma*. Установлено, что наибольшей устойчивостью к биологическому повреждению характеризуется олигодиен СКД-КТР, содержащий концевые карбоксильные группы, а наименьшей – гидроксилсодержащий олигомер СКД-ГТРА. Использованное в качестве пластификатора сравнения масло ПН-6ш не способствует активному росту большей части штаммов рода *Trichoderma*. Это позволяет прогнозировать возможность применения функциональных олигомеров при изготовлении изделий, контактирующих с кожными покровами человека.

В проводимых ранее работах по использованию функциональных олигомеров отсутствовала информация о применимости поликетонов и продуктов переработки шин, полученных методом кетонизации. Как следствие, основное внимание в разделе практической применимости результатов работы было направлено на оценку влияния поликетонов на технологические и технические свойства промышленных композиций.

Полученные данные о нетоксичности олигомеров позволяют применять их при изготовлении изделий бытового

назначения контактирующих с кожей человека, а также в составе шин взамен масел, получаемых при нефтепереработке (табл. 12).

Таблица 12. Свойства резиновых смесей и вулканизатов при замене пластификаторов на опытный олигодиен СКД-9

Показатели	Формовое изделие бытового назначения		Формовое изделие	
	Серийная	Опытная (замена масла нетоксол 100 %)	Серийная	Опытная (замена масла ПН-6ш 100%)
<i>Пластометр ПСМ-2, температура испытания 70 °С</i>				
P , усл. ед.	0,68	0,61	0,45	0,47
R' , мм	0,02	0,04	0,02	0,04
<i>Реометр РВС-5, температура испытания 155 °С</i>				
ML , Н·м	0,10	0,15	0,30	0,35
MH , Н·м	1,24	1,76	1,91	1,62
ΔM , Н·м	1,14	1,61	1,61	1,27
t_{s1} , мин	3,00	2,00	3,5	2,5
t_{90} , мин	3,75	9,25	13,5	7,25
<i>Нормальные условия испытаний</i>				
f_p , МПа	4,76	20,4	19,60	18,73
ε_p , %	483	352	505	478
H_A , усл. ед. (23 °С/100 °С)	43/41	44/41	56/53	62/55
$f_{разд}$, кН/м	11,83	10,47	61,24	59,26
α , м ³ /ТДж	-	-	16,76	11,26

Карбоксидированный регенерат испытан в промышленных рецептурах шин и РТИ с целью замены термомеханического. Лабораторные и опытно-промышленные испытания показали целесообразность его использования для повышения качества полуфабрикатов при обрешивании бортовых колец за счет лучшего проникновения смеси в межпроволочное пространство и за счет повышения каркасности заготовок формовых РТИ.

Наличие олигомерной компоненты в составе регенерата позволяет улучшить качество распределения наполнителей в смеси и, вследствие образования низкомолекулярной вулканизационной структуры, получить вулканизат с повышенным сопротивлением раздиру (табл. 13).

Проведенные испытания промышленных резин позволяют отметить преимущества олигодиенов и продуктов переработки шин, получаемых методом карбоксидирования перед традиционными ингредиентами (табл. 12, 13).

Таблица 13. Свойства резиновых смесей и вулканизатов при замене регенерата РШТ на опытный регенерат РШК

Показатели	Обрезинивание бортового кольца		Формовое изделие промышленного назначения	
	Серийная	Опытная (замена 50 %)	Серийная	Опытная (замена 100%)
<i>Пластометр ПСМ-2, температура испытания 70 °С</i>				
P , усл. ед.	0,39	0,40	0,57	0,58
R' , мм	0,04	0,04	0,09	0,02
<i>Реометр РВС-5, температура испытания 155 °С</i>				
ML , Н·м	0,25	0,18	0,12	0,18
MH , Н·м	2,50	2,18	0,75	0,90
ΔM , Н·м	2,25	2,00	0,63	0,72
t_{s1} , мин	0,75	0,65	0,75	0,75
t_{90} , мин	1,25	2,25	3,50	4,15
<i>Нормальные условия испытаний</i>				
$f_{разд.}$, кН/м	46,99	46,58	22,60	30,71
ε_p , %	369	352	688	760

При практической апробации результатов работы по созданию РТИ на основе модифицированных олигодиенами серийных резиновых смесей определен экономический эффект, в том числе вследствие снижения энергозатрат на изготовление композиций и сокращения доли дефектных изделий. Опытные изделия, установленные на технологическом оборудовании, позволили увеличить на 30 % межремонтный период, связанный с заменой РТИ.

Расчетный экономический эффект от внедрения научных разработок (представленный в актах апробации на промышленных предприятиях) при изготовлении резиновых изделий разной степени сложности составляет более 35,0 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ

Проведенный комплекс работ позволил сформулировать научно-практические подходы к созданию каучук-олигомерных композиций и определить их как совокупность взаимосвязанных

последовательных процессов по изучению микро- и макроструктуры олигомеров и расчету их совместимости с высокомолекулярной матрицей, по оценке влияния олигомеров на реологические свойства модельных систем (растворов, смесей «полимер-олигомер»), по изучению процессов на границе раздела фаз («полимер-олигомер», «полимер-олигомер-наполнитель», «олигомер-наполнитель») и процессов структурирования в присутствии вулканизирующих агентов различного типа, по исследованию упруго-прочностных свойств модельных и промышленных композиций в различных условиях:

1. Проведена систематизация научных, методологических и практических проблем получения и использования эластомерных материалов, на основе которой разработаны и обоснованы новые подходы к их модификации олигодиенами с разной функциональностью с учетом параметров межфазного взаимодействия и структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях переработки ПКМ.

2. Разработан новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков, отличающийся от известных методов учетом функциональности, молекулярной структуры и молекулярно-массовых характеристик каучуков и олигомеров, позволяющий рассчитать коэффициент упаковки цепных молекул олигомера, более точно установить величину параметра растворимости, и, как следствие, прогнозировать его пластифицирующее действие.

3. На основании проведенных исследований методами ИКС и ЯМР развиты представления о механизме вулканизации резиновых смесей в присутствии поликетонов диенового ряда. Установлена активация ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами при вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков. Отмечено, что введение поликетона в композиции приводит к увеличению содержания низкомолекулярной золь-фракции: ее содержание в вулканизатах на основе каучука СКД при введении олигомера СКД-9 возрастает в меньшей степени (на 3-4.5%) по сравнению с вулканизатами на основе каучука БНКС-28АМН (на 7.4-8.2%) при близких степенях набухания (сшивания).

4. Установлена зависимость реологических, вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиена. Доказана взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью карбонилсодержащих и пластифицирующим эффектом олигодиенов: снижение полярности в ряду СКД-9 → СКД-КТР → СКД-ГТРА → СКД-0 обуславливает усиление пластифицирующего действия олигомера в полярной матрице бутадиен-нитрильном каучук.

5. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители.

6 Показана возможность повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука, наполненного кремнекислотным наполнителем в присутствии олигодиенов при обработке ультразвуком. Отмечено увеличение коэффициента усиления исследуемых композиций от 4 до 50 % в зависимости от дозировки наполнителя при ультразвуковой модификации его поверхности.

7 Предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в бутадиен-нитрильный эластомер на стадии латекса. Доказано, что совместное выделение каучука с олигодиеном обеспечивает улучшение технологические свойства эластомерного материала и снижается энергопотребление на его обработку, а также увеличение работы разрушения вулканизатов от 3 до 40 %.

8 Предложено использование в составе резин различного назначения продуктов, содержащих олигомеры с функциональными группами, полученных методом карбоксидирования из отработанных шин и РТИ. Наличие в получаемых функционализированных материалах олигомерной компоненты в количестве до 6,5-18 % обеспечивает необходимую пластичность резиновым смесям и позволяет исключить из состава композиций пластификаторы нефтяного происхождения (ПН-6ш, нетоксол).

9. В ходе практической апробации результатов работы по созданию РТИ на основе модифицированных олигодиенами

серийных резиновых смесей получен экономический эффект, в том числе вследствие снижения энергозатрат на изготовление композиций и сокращения доли дефектных изделий. Расчетный экономический эффект от внедрения научных разработок при изготовлении резиновых изделий разной степени сложности составляет более 35,0 млн. руб. в год.

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ РАБОТ АВТОРА, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Ворончихин, В. Д. Модификация 1,4-*цис*-полибутадиенового каучука олигодиенами / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколонов, Д. В. Ершов, И. А. Ильин, Г. И. Панов // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 1. – С. 94-97.
2. Ворончихин, В. Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе 1,4-*цис*-бутадиенового каучука / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколонов, Д. В. Ершов, И. А. Ильин, Г. И. Панов // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 25-28 ; International Polymer Science and Technology. – 2010. – V. 37. – № 5. – P. T/35-T/38.
3. Ворончихин, В. Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколонов, И. А. Ильин // Каучук и резина. – 2011. – № 1. – С. 4-7 ; International Polymer Science and Technology. – 2011. – V. 38. – № 12. – P. T/5-T/7.
4. Ворончихин, В. Д. Эластомерные композиции, содержащие продукты регенерации резин с помощью оксида азота (I) / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, И. А. Ильин, М. А. Худoley, СВ. Семиколонов, Д. П. Иванов // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 33-35 ; International Polymer Science and Technology. – 2012. – V. 39. – № 5. – P. T/31-T/33.
5. Ворончихин, В. Д. Методология создания каучук-олигомерных композиций. 1. Экспериментальный подход / **В. Д. Ворончихин** // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 70-75.
6. Шабунина, Н. А. Применение функциональных олигодиенов для модификации композиций на основе 1,4-*цис*-изопренового каучука

СКИ-5 / Н. А. Шабунина, **В. Д. Ворончихин**, О. В. Карманова, Ю. Ф. Шутилин // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 4. – С. 160-164.

7. Твердов, А. И. Промышленное производство диеновых олигомеров в Российской Федерации / А. И. Твердов, **В. Д. Ворончихин** // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического университета. – 2013. – № 22 (48). – С. 36-38.

8. Ворончихин, В. Д. О плотности упаковки олигомерных соединений / **В. Д. Ворончихин**, Н. А. Шабунина, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – V. 7. – 2014. – № 2. – С. 236-241.

9. Ворончихин, В. Д. Исследование взаимодействия капронового корда с системой полимер-олигомер-растворитель / **В. Д. Ворончихин**, Н. А. Шабунина, А. С. Лазарева, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Химические волокна. – 2014. – № 4. – С. 46-49 ; Fibre Chemistry. – 2014. – V. 46. – № 4. – P. 250-253.

10. Dubkov, K. A. Scrap Tyre Rubber Depolymerization by Nitrous Oxide: Products and Mechanism of Reaction / K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov, D. E. Babushkin, **V. D. Voronchikhin** // Iranian Polymer Journal. – 2014. – V. 23. – P. 881-890.

11. Semikolenov, S. V. New Type of Liquid Rubber and Compositions Based on it / S. V. Semikolenov, A. V. Nartova, K. A. Dubkov, **V. D. Voronchikhin** // Environmental Science and. Pollution Research. – 2014. – V. 21. – P. 12163-12169.

12. Ворончихин, В. Д. Влияние олигомерного поликетона на кинетику вулканизации смесей на основе каучука БНКС-28АМН в присутствии сульфенамидных ускорителей / **В. Д. Ворончихин**, Н. А. Шабунина, И. А. Ильин, Т. В. Антипова, Н. И. Павленко, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Каучук и резина. – 2015. – № 5. – С. 16-19.

13. Шабунина, Н. А. Разработка полимер-олигомерных композитов для эксплуатации в углеводородных средах / Н. А. Шабунина, **В. Д. Ворончихин**, Н. Ф. Ушмарин // Известия Волгоградского государственного университета. Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2015. – № 7 (164). – С. 111-114.

14. Ворончихин, В. Д. Оценка грибостойкости пленкообразователей, используемых для модификации поверхности древесины. Сообщение 1. Грибостойкость функциональных олигодиенов / **В. Д. Ворончихин**, П. Н. Бондарь // Хвойные бореальные зоны. – 2016. – Т. 34. – № 1-2. – С. 117-120.

15. Ворончихин, В. Д. Оценка грибостойкости пленкообразователей, используемых для модификации поверхности древесины. Сообщение 2. Грибостойкость олигомерных бутадиен-нитрильных каучуков / **В. Д. Ворончихин**, П. Н. Бондарь // Хвойные бореальные зоны. – 2016. – Т. 34. – № 5-6. – С. 342-345.
16. Шабунина, Н. А. Микроструктура и молекулярные характеристики функциональных олигодиенов / Н. А. Шабунина, **В. Д. Ворончихин**, Е. И. Лесик, А. В. Берестюк, О. В. Карманова, Ю. Ф. Шутилин // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76. – № 2. – С. 74-77 ; International Polymer Science and Technology. – 2018. – V. 45. – № 1. – Р. 27-30.
17. Ворончихин, В. Д. Применение углерод-олигомерного наполнителя из регенерированных закисью азота резин в составе эластомерных композиций / **В. Д. Ворончихин**, М. А. Худолей, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 4. – С. 485-490 ; Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 4. – Р. 582-587.
18. Ворончихин, В. Д. Применение метода карбоксидирования для получения функционализированных регенератов резиновой крошки / **В. Д. Ворончихин**, М. А. Худолей, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 4. – С. 369-374 ; Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – Vol. 25. – № 4. – Р. 346-350.
19. Ворончихин, В. Д. О возможности образования металлохелатов на основе карбонилсодержащих олигомеров / **В. Д. Ворончихин** // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – Т. 8. – № 2. – С. 145-148.
20. Ворончихин, В. Д. Исследование свойств адгезионно-активных композиций на основе полярных каучуков / **В. Д. Ворончихин**, В. В. Свередюк, С. Ю. Воронина, А. Ю. Власов, О. А. Белов, А. В. Иванов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 2. – С. 15-20.
21. Сороченко О. В. Исследование влияния олигомерных БНК на диспергируемость углеродных наполнителей / О. В. Сороченко, **В. Д. Ворончихин**, А. Н. Овчинников // Каучук и резина. – 2019. – Т. 78. – № 3. – С. 194-196.
22. Ворончихин, В. Д. Модификация композиций на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков с помощью олигомерного ненасыщенного поликетона / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, О. В. Сороченко, Д. П. Иванов, С. В. Семиколенов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – Вып. 2. – С. 197-204 ; Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V. 93. – № 2. – Р. 197-203.

23. Voronchikhin, V. D. To the calculation of the compatibility of oligomers with high molecular weight rubbers / **V. D. Voronchikhin**, M. S. Tovbis, S. Yu. Voronina, O. V. Karmanova // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V. 13. – № 1. – P. 31-39.

24. Ворончихин, В. Д. Влияние олигомерного ненасыщенного поли-кетона на вулканизацию эластомерных композиций в присутствии сульфенамида Ц / **В. Д. Ворончихин**, О. В. Сороченко, С. В. Семиколенов, Д. П. Иванов, Д. Э. Бабушкин, К. А. Дубков // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020. – № 11. – С. 2171-2176 ; Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2020. – Vol. 69. – № 11. – P. 2171-2176.

25. Voronchikhin, V. D. To The Question of Compatibility of Resin Used When Creating Polymeric Composite Materials / **Voronchikhin V. D.**, Golubev A. V. // Solid State Technology. – 2020. – V. 63 – Iss. 6. – P. 10747-10752.

26. Ворончихин, В. Д. Модификация клеевой композиции на основе полярных каучуков низкомолекулярным ненасыщенным поликетон / **В. Д. Ворончихин**, К. А. Дубков, С. В. Семиколенов, Д. П. Иванов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2023. – V. 16. – № 2. – P. 266-275.

Патенты:

1. Патент РФ № 2345101 РФ, МПК С 08 J 3/20, С 08 L 21/00, С 08 С 19/04 Способ модификации резиновых смесей и резин / **Ворончихин В. Д.**, Ильин И. А., Ершов Д. В., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколенов С. В., Панов Г. И.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - № 2007130650/04; заявл. 10.08.2007; опубл. 27.01.2009, Бюл. № 3 (0,75 п.л., лично соискателем 0,25).

2. Патент № 2414486 РФ, МПК С 08 J 3/20; С 08 L 9/00; С 08 L 9/02; С 08 С 19/04. Способ модификации резиновых смесей и резин / **Ворончихин В. Д.**, Ильин И. А., Ершов Д. В., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколенов С. В., Панов Г. И.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - № 2009110090/05; заявл. 20.03.2009; опубл. 20.03.2011, Бюл. №27 (0,94 п.л., лично соискателем 0,25).

3. Патент № 2431641 РФ, МПК С 08 J 3/20; С 08 L 17/00. Способ получения модифицированных резиновых смесей / **Ворончихин В. Д.**, Ильин И. А., Ершов Д. В., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколенов С. В., Панов Г. И.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН-№ 2009141786/05; заявл. 11.11.2009; опубл. 20.10.2011, Бюл. № 29 (0,69 п.л., лично соискателем 0,25).

4. Патент РФ № 2530061 РФ, МПК В 05 D 5/10; С 08 L 19/00. Адгезивный состав и способ обработки металлоармирующих материалов /

Ворончихин В. Д., Худолей М. А., Ильин И. А., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколонов С. В.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - № 2013121647/05; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. 28 (0,56 п.л., лично соискателем 0,15).

5. Международная заявка WO 2009/022941 Al. Method of Modifying Rubber Mixtures and Rubbers / **Voronchikhin V. D.**, Il'in I. A., Ershov D. V., Dubkov K. A., Ivanov D. P., Semikolenov S. V., Panov G. I. Заявка № RCT/RU2008/000330 от 28.05.2008. Приоритет от 10.08.2007. Дата международной публикации 19.02.2009 (1,44 п.л., лично соискателем 0,45).

6. Международная заявка 2011/149374 Al. Method of Modifying Rubber Mixes and Rubbers / **Voronchikhin V. D.**, Il'in I. A., Ershov P. V., Pubkov K. A., Ivanov D. P., Semikolenov S. V., Panov G. I. Заявка № RCT/RU2010/000269 от 26.05.2010. Приоритет от 20.03.2009. Дата международной публикации 01.12.2011 (1,44 п.л., лично соискателем 0,45).

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\eta_{дин.}$ – динамическая вязкость;
 δ – параметр растворимости;
 A – содержание сольвентного экстракта;
 Q – равновесная степени набухания;
 P – пластичность;
 R' – относительное эластическое восстановление резиновой смеси;
 ε – эластическое восстановление;
 ML / MH – минимальный и максимальный крутящий момент;
 ΔM – степень сшивания вулканизатов ($\Delta M = MH - ML$) при реометрических испытаниях;
 t_{s1} – время начала вулканизации при заданной температуре;
 t_{10}, t_{50}, t_{90} – время достижения степени вулканизации 10 %, 50 % и 90 % при заданной температуре;
 Δt – эффективное время вулканизации ($\Delta t = t_{90} - t_{s1}$) при заданной температуре;

$tg\delta_{90}$ – угол механических потерь при степени структурирования 90 %;
 Rh – максимальная скорость вулканизации;
 tRh – время достижения максимальной скорости вулканизации;
 v – скорость вулканизации;
 N – динамическая усталостная выносливость;
 ρ_v – удельное объемное электрическое сопротивление;
 f_{100}, f_{200} – условное напряжение при удлинении 100 % и 200 %;
 f_p – условная прочность при растяжении;
 ε_p – относительное удлинение при разрыве;
 $f_{разд.}$ – сопротивление раздиру;
 H_A – твердость по Шор А;
 α – истираемость;
 S – содержание свободной и связанной серы;

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту д.т.н., профессору Кармановой О.В. за активное содействие при выполнении работы, к.т.н. Еришову Д.В., к.т.н. Худолей М.А., к.т.н. Овчинникову А.Н., Шабуниной Н.А. за помощь при выполнении работ в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН д.х.н. Дубкову К.А., к.х.н. Иванову Д.П., к.х.н. Семиколенову С.В., специалистам АО «Красноярский завод синтетического каучука» Бухтияровой Н.М., Сороченко О.В., Наделяеву К.Л., АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева» к.т.н. Ушмарину Н.Ф.. Особая благодарность и признательность за полезные советы и неоценимую помощь в работе моему наставнику к.т.н. Ильину И.А.

Отпечатано в типографии inprint! ИП Кабардин Алексей Олегович
 Юридический адрес: 660099, г. Красноярск, ул. Заводская, д. 2а, кв. 4
 Фактический адрес: 660075, г. Красноярск, ул. Маерчака, д 16, пом. 103.
 Подписано в печать 09.08.2024 г. Формат 60×84 1/16. Ризограф.
 Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 2,75. Тираж 120 экз.
 Заказ № 4031.