

Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 2

УДК 678.028; 678.7; 678.746.46

## МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С ПОМОЩЬЮ ОЛИГОМЕРНОГО НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИКЕТОНА

© В. Д. Ворончихин<sup>1</sup>, К. А. Дубков<sup>2\*</sup>, О. В. Сороченко<sup>1</sup>,  
Д. П. Иванов<sup>2</sup>, С. В. Семиколонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М. Ф. Решетнева,  
660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, д. 31

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, д. 5

\* E-mail: dubkov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.

После доработки 22 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Показана эффективность применения олигомерного ненасыщенного поликетона, полученного путем кетонизации цис-1,4-бутадиенового каучука оксидом азота(I) (N<sub>2</sub>O), для модификации физико-механических свойств эластомерных композиций на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков Keltan 512 и СКЭПТ-50. Модифицирование приводит к снижению вязкости наполненных резиновых смесей, облегчая их обработку на технологическом оборудовании, более однородному диспергированию кремнекислотного наполнителя (белая сажа БС-120) и позволяет повысить упругопрочностные показатели вулканизатов до 2–2.5 раза по сравнению с немодифицированными композициями.*

Ключевые слова: вулканизация; поликетон; модификация; этилен-пропилен-диеновый каучук; эластомеры

DOI: 10.31857/S0044461820020061

Этилен-пропилен-диеновые каучуки (ЭПДК) представляют собой ненасыщенные тройные сополимеры этилена, пропилена и диенового мономера, в качестве которого обычно используют дициклопентадиен или 5-этилиден-2-норборнен [1–3]. Такие полимеры являются одними из самых универсальных и перспективных типов синтетических каучуков. Широкий температурный интервал применения, превосходное сопротивление старению и окислению, повышенная стойкость к агрессивным средам, отличные диэлектрические свойства обеспечивают растущий спрос на эти каучуки в различных областях.

Вулканизацию ЭПДК проводят с помощью органических перекисей или серы. Основным достоинством вулканизатов на их основе является высокая стойкость к действию атмосферных факторов, таких как УФ-излучение, кислород воздуха и др. Хотя эластичные свойства ЭПДК лучше, чем у многих

синтетических каучуков, они не достигают уровня натурального и бутадиен-стирольных каучуков [2]. Кроме того, эти каучуки имеют низкие адгезионные показатели [3–5].

Одним из перспективных направлений улучшения физико-механических характеристик эластомерных композиций является их модификация с помощью олигомеров (низкомолекулярных каучуков), в том числе содержащих различные функциональные группы [6–8]. Такая модификация в ряде случаев позволяет улучшить технологические свойства резиновых смесей и эксплуатационные характеристики вулканизатов.

Нами был разработан метод получения функционализированных олигомеров нового типа — ненасыщенных поликетонов [9–12]. Метод основан на реакции избирательного окисления оксидом азота(I) (N<sub>2</sub>O) части двойных C=C-связей в диеновых каучу-

ках с селективным образованием кетонных ( $>C=O$ ) групп в полимерной цепи (так называемая реакция кетонизации [13, 14]). Этот метод позволяет получать ненасыщенные поликетоны разного строения с заданной молекулярной массой и определенным содержанием карбонильных групп.

В наших предыдущих работах [15, 16] была показана возможность использования олигомерных ненасыщенных поликетонов, полученных путем кетонизации *цис*-1,4-бутадиенового каучука, для модификации свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков.

Целью данной работы являлось изучение модифицирующего влияния добавки ненасыщенного поликетона аналогичного типа на физико-механические характеристики эластомерных композиций на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков.

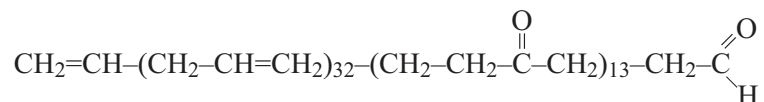
### Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы эластомерных композиций использовали этилен-пропилен-диеновые каучуки Keltan 512 (Lanxess, ФРГ) и СКЭПТ-50 (Россия). Каучук Keltan 512 содержит 3.7–4.9 мол% 5-этилиден-2-норборненовых звеньев и имеет вязкость по Муни [ML (1 + 4), 125°C] 46–48 ед. Каучук СКЭПТ-50 содержит 5.8–7.2 мол% дициклопентади-

новых звеньев и имеет вязкость по Муни [ML (1 + 4), 100°C] 46–55 ед.

Модификацию эластомерных композиций на основе этих каучуков проводили с использованием олигомерного ненасыщенного поликетона (НПК). Его получали путем реакции *цис*-1,4-бутадиенового каучука марки СКД-2 ( $M_n = 128\,000$ ,  $M_w/M_n = 2.2$ , навеска 160 г) с оксидом азота(I) (2 моль) в растворе циклогексана (1 л) по методике, аналогичной [9]. Реакцию проводили в реакторе высокого давления (фирма Parr) объемом 2 л при 230°C и давлении 6 МПа в течение 12 ч. После реакции НПК выделяли из раствора, отгоняя растворитель на ротационном вакуумном испарителе.

По данным методов  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии (Bruker MSL-400) конверсия  $C=C$ -связей в исходном каучуке в ходе реакции с  $N_2O$  составила 29%, а содержание кислорода, введенного в полимер в виде  $C=O$ -групп, — 7.9 мас%. Согласно данным высокотемпературной гелепроникающей хроматографии (Waters Model 150C) полученный образец НПК представляет собой олигомер с молекулярной массой  $M_n = 2750$  ( $M_w/M_n = 2.0$ ). Его макромолекулы содержат бутадиеновые звенья, звенья с кетонными ( $>C=O$ ) группами, статистически распределенные по цепи, а также концевые альдегидные и винильные группы и имеют следующий усредненный состав:



Для определения степени влияния НПК на вулканизационно-кинетические и упругопрочностные свойства резин его вводили в количестве 5–10 мас. ч. в композиции следующего состава (мас. ч.): ЭПДК (Keltan 512 или СКЭПТ-50) — 100, сера — 3, перкадокс 14-40В-GR — 7.5, ZnO — 0.4, белая сажа (БС-120) — от 0 до 50.

Эластомерные композиции готовили путем механического совмещения всех компонентов в соответствии с нормативной документацией (ТУ 38.30313–2006) на лабораторном валковом смесителе См 320 160/160Л. При этом в каучук сначала вводили ненасыщенный поликетон, затем — компоненты вулканизирующей группы и в последнюю очередь наполнитель.

Реологические и вулканизационно-кинетические характеристики композиций исследовали с использованием вибрационного реометра РВС-5 (температура испытания 155°C, амплитуда деформации 3°) в соответствии с ГОСТ 12535–84. Упругопрочностные

характеристики вулканизатов определяли по ГОСТ 270–75, сопротивление раздиру вулканизатов — по ГОСТ 262–93.

### Обсуждение результатов

Для незаполненной (без белой сажи) и немодифицированной (без добавки НПК) резиновой смеси на основе каучука Keltan 512 минимальный крутящий момент и, следовательно, вязкость выше, чем для аналогичной смеси на основе каучука СКЭПТ-50 (табл. 1). Введение в немодифицированные композиции наполнителя (белая сажа БС-120) и увеличение его содержания от 25 до 50 мас. ч. повышает вязкость смесей, что сопровождается ростом минимального крутящего момента.

При использовании белой сажи в качестве наполнителя эластомерных композиций возникает проблема ее равномерного распределения в объеме полимерной матрицы. Проведенные ранее исследования

Таблица 1

Влияние соотношения наполнитель/ненасыщенный поликетон на реологические и вулканизационно-кинетические показатели резиновых смесей на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков

| Показатель                                   | Содержание ненасыщенного<br>поликетона, мас. ч. | Содержание наполнителя БС-120, мас. ч. |      |       |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|------|-------|
|                                              |                                                 | 0                                      | 25   | 50    |
| Резиновые смеси на основе каучука Keltan 512 |                                                 |                                        |      |       |
| Минимальный крутящий момент, Н·м             | 0                                               | 0.29                                   | 0.50 | 1.24  |
|                                              | 5                                               | 0.24                                   | 0.45 | 1.10  |
|                                              | 10                                              | 0.16                                   | 0.32 | 0.50  |
| Максимальный крутящий момент, Н·м            | 0                                               | 1.88                                   | 4.25 | 11.00 |
|                                              | 5                                               | 1.81                                   | 2.32 | 5.00  |
|                                              | 10                                              | 0.75                                   | 1.50 | 1.26  |
| $\Delta M$ , Н·м                             | 0                                               | 1.59                                   | 3.75 | 9.76  |
|                                              | 5                                               | 1.57                                   | 1.87 | 3.90  |
|                                              | 10                                              | 0.59                                   | 1.18 | 0.76  |
| Оптимальное время вулканизации, мин          | 0                                               | 6.08                                   | 3.58 | 4.50  |
|                                              | 5                                               | 8.25                                   | 5.66 | 6.67  |
|                                              | 10                                              | 13.66                                  | 2.75 | 3.58  |
| Резиновые смеси на основе каучука СКЭПТ-50   |                                                 |                                        |      |       |
| Минимальный крутящий момент, Н·м             | 0                                               | 0.20                                   | 0.36 | 1.70  |
|                                              | 5                                               | 0.16                                   | 0.34 | 1.18  |
|                                              | 10                                              | 0.36                                   | 0.35 | 0.86  |
| Максимальный крутящий момент, Н·м            | 0                                               | 1.79                                   | 4.95 | 11.00 |
|                                              | 5                                               | 1.46                                   | 2.35 | 5.00  |
|                                              | 10                                              | 1.16                                   | 1.50 | 1.26  |
| $\Delta M$ , Н·м                             | 0                                               | 1.59                                   | 4.59 | 9.30  |
|                                              | 5                                               | 1.30                                   | 2.00 | 3.82  |
|                                              | 10                                              | 0.80                                   | 1.15 | 0.40  |
| Оптимальное время вулканизации, мин          | 0                                               | 11.0                                   | 4.92 | 7.33  |
|                                              | 5                                               | 10.0                                   | 9.0  | 10.33 |
|                                              | 10                                              | 8.33                                   | 4.33 | 4.92  |

[15] показали наличие у функционализированных олигомеров свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ), способствующих диспергированию наполнителей. При добавке НПК к наполненным белой сажей композициям (резиновым смесям) минимальный крутящий момент и, следовательно, вязкость смесей уменьшаются (табл. 1), что свидетельствует о более эффективном диспергировании наполнителя в модифицированных композициях.

Введение белой сажи в модифицированные резиновые смеси, содержащие НПК, и увеличение ее содержания в большинстве случаев сопровождается повышением минимального крутящего момента и соответственно вязкости композиций. В случае композиций без НПК или смесей, содержащих 5 мас. ч. НПК, при этом одновременно возрастают максимальный крутящий момент, а также разность между мак-

симальным и минимальным крутящими моментами  $\Delta M$  (табл. 1). Это свидетельствует об образовании дополнительных адсорбционных связей на границе полимер–наполнитель и увеличении общей степени структурирования. При введении наполнителя в смеси, содержащие 10 мас. ч. НПК, максимальный крутящий момент изменяется незначительно.

Добавка НПК в наполненные смеси и увеличение его количества от 5 до 10 мас. ч. приводит к снижению максимального крутящего момента и величины  $\Delta M$ .

При введении белой сажи в немодифицированные или модифицированные композиции, как правило, наблюдается снижение оптимального времени вулканизации по сравнению с ненаполненными смесями, что особенно заметно при введении 25 мас. ч. наполнителя (табл. 1). В свою очередь добавка 5 мас. ч.

НПК к ненаполненным или наполненным белой сажей композициям в большинстве случаев приводит к увеличению оптимального времени вулканизации по сравнению с немодифицированными смесями без НПК. С увеличением содержания НПК до 10 мас. ч. в наполненных смесях оптимальное время вулканизации уменьшается.

Введение 25–50 мас. ч. белой сажи во все композиции (без НПК или в его присутствии) приводит к значительному повышению сопротивления раздиру по сравнению с ненаполненными смесями (табл. 2), что, очевидно, связано с замедлением процесса разрастания трещин в вулканизатах в присутствии наполнителя. Условная прочность при растяжении при введении 25 мас. ч. белой сажи во все композиции также значительно возрастает. С увеличением содержания наполнителя до 50 мас. ч. этот показатель для немодифицированных смесей становится еще выше, а в случае композиций, модифицированных добавкой НПК, как правило, немного снижается, тем не менее оставаясь на более высоком уровне по сравнению со смесями без наполнителя.

Добавка 5 мас. ч. олигомерного НПК в ненаполненные композиции на основе каучуков Keltan 512 и СКЭПТ-50 или в смеси, содержащие 25 мас. ч. белой сажи, значительно повышает прочностные показатели вулканизатов (табл. 2). Однако с увеличением содержания НПК до 10 мас. ч. эти показатели снижаются. Для композиций, содержащих 50 мас. ч. наполнителя, добавка 5–10 мас. ч. НПК не приводит

к улучшению прочностных характеристик по сравнению с немодифицированными композициями.

Таким образом, полученные результаты показывают, что максимальное улучшение прочностных показателей модифицированных вулканизатов на основе каучуков Keltan 512 и СКЭПТ-50 (до 2–2.5 раза) по сравнению с немодифицированными композициями достигается при оптимальном содержании НПК 5 мас. ч. и оптимальном содержании наполнителя 25 мас. ч.

Как отмечалось выше, введение олигомерного НПК, обладающего свойствами ПАВ по отношению к наполнителю, способствует более равномерному диспергированию белой сажи, что приводит к повышению прочностных характеристик модифицированных вулканизатов при оптимальном соотношении НПК/наполнитель. Кроме того, низкомолекулярный НПК предположительно формирует маловязкую (низкомолекулярную) фазу, равномерно распределенную в виде микровключений в высокомолекулярной матрице вулканизата [16]. Это также способствует рассеиванию напряжений, снижая интенсивность роста трещин и обеспечивая повышение сопротивления раздиру. Снижение прочностных показателей с увеличением содержания НПК до 10 мас. ч., очевидно, связано со слишком высокой долей низкомолекулярной фазы в композите.

Как любой наполнитель с большой удельной поверхностью, белая сажа способна образовывать устойчивые агломераты, разрушение которых в процессе сдвиговых деформаций требует значительных

**Таблица 2**

Влияние соотношения наполнитель/ненасыщенный поликетон на прочностные характеристики вулканизатов на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков

| Показатель                                | Содержание ненасыщенного поликетона, мас. ч. | Содержание наполнителя БС-120, мас. ч. |       |       |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------|-------|
|                                           |                                              | 0                                      | 25    | 50    |
| Вулканизаты на основе каучука Keltan 512  |                                              |                                        |       |       |
| Условная прочность при растяжении, МПа    | 0                                            | 1.27                                   | 6.17  | 19.16 |
|                                           | 5                                            | 9.24                                   | 16.23 | 12.95 |
|                                           | 10                                           | 1.16                                   | 6.35  | 6.17  |
| Сопротивление раздиру, кН·м <sup>-1</sup> | 0                                            | 5.86                                   | 29.87 | 58.14 |
|                                           | 5                                            | 21.10                                  | 34.99 | 41.36 |
|                                           | 10                                           | 7.16                                   | 16.24 | 29.87 |
| Вулканизаты на основе каучука СКЭПТ-50    |                                              |                                        |       |       |
| Условная прочность при растяжении, МПа    | 0                                            | 1.43                                   | 6.82  | 15.94 |
|                                           | 5                                            | 14.27                                  | 18.93 | 12.92 |
|                                           | 10                                           | 1.15                                   | 5.60  | 6.82  |
| Сопротивление раздиру, кН·м <sup>-1</sup> | 0                                            | 7.29                                   | 14.01 | 40.87 |
|                                           | 5                                            | 21.86                                  | 33.11 | 37.99 |
|                                           | 10                                           | 9.11                                   | 10.49 | 14.00 |

затрат времени и энергии. Увеличение продолжительности обработки резиновой смеси на смесительном оборудовании, обусловленное необходимостью диспергирования наполнителя, может приводить к деструкции полимерной основы и как следствие ухудшению эксплуатационных свойств вулканизата. Можно предположить, что более равномерное распределение наполнителя в исследуемых композициях в присутствии НПК связано с повышением степени межфазного взаимодействия матрица–наполнитель за счет образования на поверхности частиц белой сажи адсорбционного слоя олигомера.

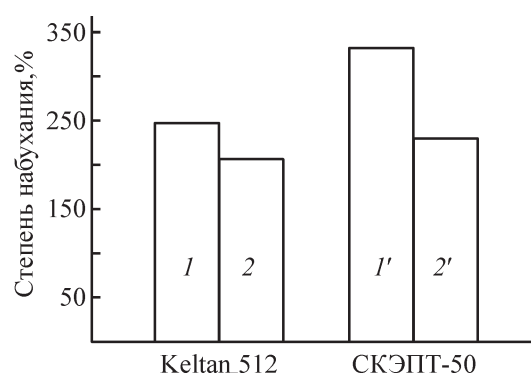
Одним из способов улучшения диспергирования наполнителя в полимерной матрице является физико-химическая модификация его поверхности путем нанесения соединений, способных взаимодействовать как с наполнителем, так и с полимерной матрицей и обеспечивающих усиление межфазного взаимодействия наполнителя с каучуком. Именно к таким соединениям можно отнести олигомерные ненасыщенные поликетоны, поскольку они содержат полярные функциональные группы, а также способны совмещаться с каучуками благодаря наличию бутадиеновых звеньев с двойными углерод-углеродными связями. Поэтому наряду с механическим совмещением НПК с компонентами эластомерной композиции, результаты которого рассмотрены выше, мы проверили возможность предварительной модификации поверхности белой сажи с помощью олигомерного НПК.

Нанесение НПК на поверхность наполнителя осуществлялось с применением ультразвуковой обработки смеси воды, НПК и белой сажи в заданном соотношении, приводящей к получению однородной дисперсии. Ультразвуковое воздействие приводит к разрушению агломератов белой сажи и образованию адсорбционного слоя НПК на поверхности ее частиц.

После сушки дисперсии в вакууме при 60°C получали модифицированный наполнитель (порошок), который затем вводили в эластомерные композиции на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков.

Минимальный крутящий момент и соответственно вязкость для резиновых смесей, содержащих модифицированный наполнитель, ниже, чем при механическом совмещении НПК с компонентами композиции или при отсутствии НПК в композиции (табл. 3). Это подтверждает, что олигомерный НПК проявляет свойства ПАВ и модификатора поверхности кремнекислотного наполнителя, способствуя его более равномерному диспергированию.

При использовании модифицированного наполнителя (ультразвуковой способ совмещения белой сажи и НПК) снижается равновесная степень набухания вулканизатов на основе обоих каучуков (см. рису-



Равновесная степень набухания вулканизатов на основе каучуков Keltan 512 (1, 2) и СКЭПТ-50 (1', 2'), содержащих 5 мас. ч. ненасыщенного поликетона и 25 мас. ч. наполнителя.

1, 1' — механическое совмещение поликетона с компонентами смеси; 2, 2' — предварительное ультразвуковое совмещение поликетона и наполнителя.

**Таблица 3**

Изменение минимального крутящего момента резиновых смесей на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков при механическом совмещении ненасыщенного поликетона с компонентами смеси (вальцы) и его предварительном ультразвуковом совмещении с наполнителем (ультразвук)

| Содержание наполнителя, мас. ч.              | Минимальный крутящий момент, Н·м |                                             |                                                 |
|----------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                              | без ненасыщенного поликетона     | 5 мас. ч. ненасыщенного поликетона (вальцы) | 5 мас. ч. ненасыщенного поликетона (ультразвук) |
| Резиновые смеси на основе каучука Keltan 512 |                                  |                                             |                                                 |
| 25                                           | 0.50                             | 0.45 (–10%)                                 | 0.32 (–36%)                                     |
| 50                                           | 1.24                             | 1.10 (–11%)                                 | 0.61 (–51%)                                     |
| Резиновые смеси на основе каучука СКЭПТ-50   |                                  |                                             |                                                 |
| 25                                           | 0.36                             | 0.34 (–5.6%)                                | 0.24 (–33%)                                     |
| 50                                           | 1.70                             | 1.18 (–31%)                                 | 0.90 (–47%)                                     |

Таблица 4

Влияние способа введения ненасыщенного поликетона в композиции на упругопрочностные свойства вулканизатов на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков

| Показатель                                               | Содержание наполнителя БС-120, мас. ч. |       |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------|
|                                                          | 25                                     | 50    |
| Вулканизаты на основе каучука Keltan 512                 |                                        |       |
| Условная прочность при растяжении, МПа:                  |                                        |       |
| без ненасыщенного поликетона                             | 6.17                                   | 19.16 |
| 5 мас. ч. поликетона (вальцы)                            | 16.23                                  | 12.95 |
| 5 мас. ч. поликетона (ультразвук)                        | 16.40                                  | 21.95 |
| Сопротивление раздиру, $\text{кН} \cdot \text{м}^{-1}$ : |                                        |       |
| без ненасыщенного поликетона                             | 29.87                                  | 58.14 |
| 5 мас. ч. поликетона (вальцы)                            | 34.99                                  | 41.36 |
| 5 мас. ч. поликетона (ультразвук)                        | 37.76                                  | 58.20 |
| Вулканизаты на основе каучука СКЭПТ-50                   |                                        |       |
| Условная прочность при растяжении, МПа:                  |                                        |       |
| без ненасыщенного поликетона                             | 6.82                                   | 15.94 |
| 5 мас. ч. поликетона (вальцы)                            | 18.93                                  | 12.92 |
| 5 мас. ч. поликетона (ультразвук)                        | 26.73                                  | 25.80 |
| Сопротивление раздиру, $\text{кН} \cdot \text{м}^{-1}$ : |                                        |       |
| без ненасыщенного поликетона                             | 14.01                                  | 40.87 |
| 5 мас. ч. поликетона (вальцы)                            | 33.11                                  | 37.99 |
| 5 мас. ч. поликетона (ультразвук)                        | 37.70                                  | 46.85 |

нок), характеризующая густоту вулканизационной сетки. Это свидетельствует об образовании большего количества межмолекулярных поперечных связей при вулканизации композиций с модифицированным наполнителем по сравнению с композициями, полученными механическим совмещением НПК с компонентами композиции.

Способ введения НПК в эластомерные композиции оказывает влияние и на упругопрочностные свойства модифицированных вулканизатов. Использование ультразвукового способа совмещения наполнителя и НПК в большинстве случаев позволяет повысить условную прочность при растяжении и сопротивление раздиру вулканизатов по сравнению с показателями, достигаемыми при механическом совмещении всех компонентов композиции с НПК (табл. 4). При ультразвуковом совмещении наполнителя и НПК прочностные показатели вулканизатов, как правило, оказываются выше и по сравнению с немодифицированными (без добавки НПК) вулканизатами, содержащими 25–50 мас. ч. белой сажи. Как отмечалось выше, модифицирование с помощью олигомерного НПК одновременно приводит к снижению вязкости резиновых смесей, что облегчает их обработку, обеспечивая снижение энергозатрат,

улучшенное распределение наполнителя и получение более однородных композиций.

### Выводы

Проведенное исследование показало возможность применения олигомерного ненасыщенного поликетона в качестве полифункционального модификатора эластомерных композиций на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков для повышения эффективности процесса переработки резиновых смесей на технологическом оборудовании и повышения упругопрочностных свойств вулканизатов. Наличие у ненасыщенного поликетона свойств поверхностно-активных веществ обеспечивает более однородное диспергирование кремнекислотного наполнителя. Модификация наполнителя путем нанесения на его поверхность ненасыщенного поликетона под действием ультразвука позволяет получить вулканизаты с самыми высокими прочностными характеристиками.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект

№ 17-03-00706). Синтез и характеристика олигомерного ненасыщенного поликетона выполнены в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710083-5).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Ворончихин Василий Дмитриевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4176-861X>

Дубков Константин Александрович, д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8814-4372>

Сороченко Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9722-4673>

Иванов Дмитрий Петрович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2057-5605>

Семиколенов Сергей Владимирович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0914-230X>

### Список литературы

- [1] Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. С. 223–258.
- [2] Noordermeer J. W. M. Ethylene-propylene polymers // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. V. 10. P. 704–719. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0520082514151518.a01.pub2>
- [3] Ravishankar P. S. Treatise on EPDM // Rubb. Chem. Technol. 2012. V. 85. N 3. P. 327–349. <https://doi.org/10.5254/rct.12.87993>
- [4] Шастин Д. А., Макаров Т. В., Вольфсон С. И. Модификация этилен-пропилен-диенового каучука бифункциональным органосилоном с целью повышения адгезионных свойств // Каучук и резина. 2010. № 3. С. 36–38.
- [5] Van Doremale G., van Duin M., Valla M., Berthoud A. On the development of titanium k<sup>1</sup>-amidinate complexes, commercialized as keltan ACE™ technology, enabling the production of an unprecedented large variety of EPDM polymer structures // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2017. V. 55. N 18. P. 2877–2891. <https://doi.org/10.1002/pola.28634>
- [6] Luxton A. R. The preparation, modification and applications of nonfunctional liquid polybutadienes // Rubb. Chem. Technol. 1981. V. 54. N 3. P. 596–626. <https://doi.org/10.5254/1.3535822>
- [7] Петров Г. Н., Клаус А. Е., Белов И. Б. Синтетический каучук. Л.: Химия, 1983. С. 377–411.
- [8] Ворончихин В. Д. Методология создания каучук-олигомерных композиций. 1. Экспериментальный подход // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 70–75.
- [9] Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Babushkin D. E., Echevskaya L. G., Matsko M. A., Ivanov D. P., Zakharov V. A., Parmon V. N., Panov G. I. New reaction for the preparation of liquid rubber // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2510–2520. <https://doi.org/10.1002/pola.21353>
- [10] Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Ivanov D. P., Babushkin D. E., Matsko M. A., Panov G. I. Synthesis of functionalized liquid rubbers from polyisoprene // Appl. Polym. Sci. 2009. V. 114. N 2. P. 1241–1249. <https://doi.org/10.1002/app.29637>
- [11] Semikolenov S. V., Dubkov K. A., Ivanov D. P., Babushkin D. E., Matsko M. A., Panov G. I. Ketonization of a nitrile-butadiene rubber by nitrous oxide: comparison with the ketonization of other type diene rubbers // Europ. Polym. J. 2009. V. 45. P. 3355–3362. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.007>
- [12] Дубков К. А., Панов Г. И., Пармон В. Н. Оксид азота(I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей C=C органических соединений // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 6. С. 510–529 [Dubkov K. A., Panov G. I., Parmon V. N. Nitrous oxide as a selective oxidant for ketonization of C=C double bonds in organic compounds // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 6. P. 510–529. <https://doi.org/10.1070/RCR4697>].
- [13] Panov G. I., Dubkov K. A., Kharitonov A. S. Nitrous oxide as an oxygen donor in oxidation chemistry and catalysis // Modern heterogeneous oxidation catalysis: Design, reactions and characterization // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. P. 217–252. <https://doi.org/10.1002/9783527627547.ch7>
- [14] Hermans I., Moens B., Peeters J., Jacobs P., Sels B. Diazo chemistry controlling the selectivity of olefin ketonisation by nitrous oxide // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 4269–4274. <https://doi.org/10.1039/B704351A>
- [15] Ворончихин В. Д., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколенов С. В., Ершов Д. В., Ильин И. А., Панов Г. И. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе 1,4-цис-бутадиенового каучука // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 25–28 [Vorovichikhin V. D., Dubkov K. A., Ivanov D. P., Semikolenov S. V., Ershov D. V., Panov G. I. Effect of adding low-molecular-weight rubbers on the properties of mixes and vulcanisates. I. Modification of compo-sites based on butadiene rubber // Int. Polym. Sci. Technol. 2010. V. 37. N 5. P. T/35–T/38. <https://doi.org/10.1177/0307174X1003700510>].

- [16] Ворончихин В. Д., Дубков К. А., Семиколонов С. В., Иванов Д. П., Ильин И. А. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2011. № 1. С. 4–7 [*Voronchikhin V. D., Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Ivanov D. P., Il'in I. A.* Effect of adding low-molecular-weight rub-bers on the properties of blends and vulcanisates. II. Modification of composites based on butadiene-acrylonitrile rubber // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2011. V. 38. N 12. P. 4–7. <https://doi.org/10.1177/0307174X1103801202>].
-