

Изучение способов повышения термостабильности функционализированных бутадиен-стирольных каучуков

Афина Л. Румянцева	¹	RumyantsevaAL@vsk.sibur.ru
Светлана Б. Попова	¹	GlukhovskayaSB@vsk.sibur.ru
Евгений Л. Полухин	¹	polukhinel@vsk.sibur.ru
Алексей В. Ткачев	¹	TkachevAlV@vsk.sibur.ru
Анна С. Лынова	²	LynovaAS@vsk.sibur.ru

¹ АО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский проспект, 2, г. Воронеж, 394014, Россия² Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Как известно, в процессе производства, переработки, хранения и эксплуатации потребительские свойства полимеров могут ухудшаться. Причиной тому являются различного рода процессы, возникающие в полимере под влиянием ряда воздействий: теплового, механического или химического. Эта проблема особенно актуальна для функционализированных полимеров, так как функциональные группы могут взаимодействовать друг с другом, вызывая побочные процессы сшивки, приводящие к ухудшению потребительских свойств продукта. Главная цель данной работы состояла в изучении использования различных типов антиоксидантов и изменения условий выделения каучука для решения проблемы термостабильности функционализированных аминосодержащих бутадиен-стирольных каучуков. В соответствии с возникшей проблемой были выявлены решения и проведена работа по нескольким направлениям: изменение pH среды при выделении каучука и использование антиоксидантов, содержащих карбонильные группы, находящиеся в α -положениях к метиленовым группам, а именно Ирганокс 1520 и Ирганокс 1076. В качестве фактора, позволяющего оценить стабильность основных характеристик сополимера, было выбрано термическое воздействие в двух режимах: при 100 °C в течение 48 часов и после экструдера при 130 °C в течение 5 минут + 100 °C в течение 48 часов. При этом определялись такие показатели как: молекулярно-массовые характеристики и вязкость по Муни исходных полимеров и после термического старения. В ходе экспериментов было выявлено, что кислотность среды в водном дегазаторе не влияет на процесс сшивки функционализированного каучука при хранении. Наряду с этим было проведено изучение влияния типа антиоксиданта и его количества на термостабильность функционализированных бутадиен-стирольных каучуков, а также изучение влияния содержания модифицирующего агента на термостабильность продукта. Установлено, что использование в качестве антиоксидантов, карбонильных соединений, содержащих в α -положении к карбонилу метиленовую группу, приводит к ингибированию при хранении процесса сшивки функционализированного каучука.

Ключевые слова: функционализированный бутадиен-стирольный каучук, антиоксидант, термостабильность, самопроизвольная сшивка

Studies for methods to improve thermostability of the functionalized butadiene styrene rubbers

Afina L. Rumyantseva	¹	RumyantsevaAL@vsk.sibur.ru
Svetlana B. Popova	¹	GlukhovskayaSB@vsk.sibur.ru
Evgenii L. Polukhin	¹	polukhinel@vsk.sibur.ru
Aleksei V. Tkachev	¹	TkachevAlV@vsk.sibur.ru
Anna S. Lynova	²	LynovaAS@vsk.sibur.ru

¹ JSC Voronezhskintezkauchuk, Leninskiy av., 2, Voronezh, 394014, Russia² Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. It is well known that the tire performance properties can deteriorate in the processes of production, processing, storage and operation. One of the reasons for that is a series of processes occurring in the polymer under the influence of different factors: thermal, mechanical or chemical. This problem is particularly relevant for functionalized polymers, as functional groups can interact with each other, causing side cross linking reactions that lead to a deterioration of consumer properties of the products. The main purpose of this work was to study influence of several key factors on the thermostability of functionalized rubbers in order to find a solution: different types of antioxidants, rubber polymerization stripping conditions and rubber processing. In accordance with the problem, solutions were found and work was carried out in several directions: changing the pH of the medium in the rubber stripping and using antioxidants containing carbonyl groups located in α -positions to methylene groups, namely Irganox 1520 and Irganox 1076. As an evaluation factor, thermal treatment was selected in two modes: at 100 °C for 48 hours and after extruder at 130 °C for 5 minutes + 100 °C for 48 hours. At the same time, the following parameters were determined: molecular weight characteristics and Mooney viscosity of the starting polymers and after thermal aging. During the experiments, it was found that the acidity of the medium in the water degasser does not affect the crosslinking of the functionalized rubber during storage. In addition, a study was made of the effect of the type of antioxidant and its quantity on the thermal stability of functionalized styrene butadiene rubbers, as well as the study of the effect of the content of the modifying agent on the thermal stability of the product. It has been found that the use, as antioxidants, of carbonyl compounds containing a methylene group at the α -position, leads to inhibition of the cross-linking of the functionalized rubber during storage.

Keywords: functionalized styrene butadiene rubber, antioxidant, thermostability, side cross linking reactions

Для цитирования

Румянцева А.Л., Попова С.Б., Полухин Е.Л., Ткачев А.В., Лынова А.С. Изучение способов повышения термостабильности функционализированных бутадиен-стирольных каучуков // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 1. С. 245–250. doi:10.20914/2310-1202-2018-1-245-250

For citation

Rumyantseva A.L., Popova S.B., Polukhin E.L., Tkachev A.V., Lynova A.S. Studies for methods to improve thermostability of the functionalized butadiene styrene rubbers. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 1. pp. 245–250. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-1-245-250

Введение

Протекторные резины, полученные на основе функционализированных бутадиен-стирольных сополимеров, характеризуются низким значением сопротивления качению, улучшенными сцепными характеристиками, износостойкостью и другими эксплуатационными свойствами. Однако, функционализация полимеров требует применения различных, зачастую агрессивных, реагентов, приводящих к существенной деструкции, сшивке либо другим побочным процессам, происходящим с макромолекулами каучука и приводящим к ухудшению потребительских свойств, как самого каучука, так и резин на его основе.

Известно [1, 2], что полимеры, содержащие в своей структуре первичную или вторичную аминогруппу показывают отличные упруго-гистерезисные свойства в составе резин, однако, для получения таких продуктов необходимо использовать различные методы «защиты» подвижных атомов водорода в структуре исходного модификатора [3–5].

В связи с этим, актуальной задачей является поиск подходов, способствующих повышению термостабильности функционализированных бутадиен-стирольных каучуков. Для решения поставленной задачи проведено исследование зависимости термостабильности функционализированного бутадиен-стирольного каучука, содержащего в своей структуре карбонильную и вторичную аминогруппы, от условий выделения каучука, а также природы и количества применяемых антиоксидантов.

Экспериментальная часть

Синтез образцов ДССК осуществляли периодическим способом в металлических реакторах объемом 10 и 20 литров, снабженных перемешивающими устройствами, рубашками для регулирования температуры и штуцерами для подачи исходных реагентов и выгрузки

готового продукта. В качестве литийорганического инициатора *n*-бутиллитий, в качестве электроно-донорной добавки – циклический диэфир. Шихту, состоящую из бутадиена, стирола и растворителя готовили в отдельном аппарате. В качестве растворителя применяли смешанный растворитель, состоящий из и циклогексана и нефраса.

Температура начала полимеризации $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$, температура полимеризации $(60–65)^\circ\text{C}$. Используемый в настоящей работе модифицирующий агент вводили в реакционную массу на заключительной стадии процесса (со) полимеризации по достижению конверсии 95–100% мас. Процесс функционализации проводили при температуре $(60–65)^\circ\text{C}$ в течение 30 минут.

Модифицированный полимеризат выгружали из аппарата, заправляли антиоксидантом, каучук выделяли водно-паровой дегазацией и сушили на вальцах при температуре $(80–85)^\circ\text{C}$. Определение вязкости по Муни (ML 1 + 4 при 100°C) высушенных образцов каучука осуществляли согласно ASTM D 1646–07 на вискозиметре Муни MV2000 фирмы «Alpha Technologies».

Полученные каучуки анализировались по устойчивости к термической обработке при воздействии температуры 100°C в течение 48 часов и после экструдера при воздействии температуры 130°C в течение 5 минут $+100^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. Молекулярно-массовые характеристики каучуков определялись методом гель-проникающей хроматографии. Измерения проводились на гель-хроматографе «Breeze» фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором.

Результаты и их обсуждение

На основе данных, представленных в таблице 1, было установлено, что в полученном модифицированном каучуке наблюдается увеличение вязкости по Муни на 30–40 единиц и рост молекулярных масс при хранении в течение месяца.

Таблица 1.

Изменение вязкости по Муни образцов ДССК-Ф во времени

Table 1.

Changing in Mooney viscosity of SSBR-F in time

Значение показателя Parameter	ДССК-Ф (исходный) SSBR-F (base)	ДССК-Ф (после хранения) SSBR-F (after storage)
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100°C) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100°C)	62	99
Среднечисловая молекулярная масса (M_n , 10^{-3}) Number-average molecular weight (M_n , 10^{-3})	114	150
Среднемассовая молекулярная масса (M_w , 10^{-3}) Weight-average molecular weight (M_w , 10^{-3})	129	204

Исследуемый в настоящей работе каучук был модифицирован азотсодержащим модификатором, который представляет собой N-замещенный лактам. Процесс модификации в данном случае состоит в присоединении данного лактама к активному центру полимерной цепи. При этом происходит раскрытие цикла по схеме [7], представленной на рисунке 1.

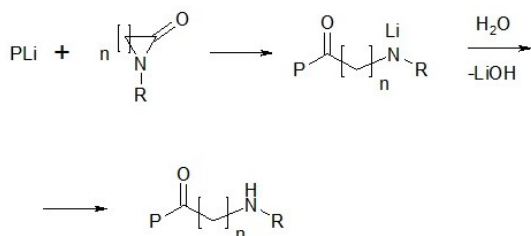


Рисунок 1. Раскрытие цикла лактама под действием литийорганического соединения

Figure 1. Opening of the lactam cycle by an organolithium compound

Как видно из рисунка 1 в процессе раскрытия цикла образуются две функциональные группы, одна из которых карбонильная группа, другая вторичная аминогруппа. Так как вторичные амины, являются типичными нуклеофильными реагентами, а карбонильные соединения электрофильными, то эти две группы склонны к взаимодействию между собой. Кроме того, вторичный амин может взаимодействовать и с такими электрофильными реагентами, как непредельные соединения. Как известно [6], процесс присоединения вторичных аминов по двойным связям протекает в «жестких» условиях (высокая температура, присутствие катализатора), поэтому сшивку полимера, вызванную межмолекулярным взаимодействием вторичного амина с двойными связями полимера можно исключить. В то же время взаимодействие карбонильных соединений, содержащих в α -положении CH_2 группу с вторичными аминами происходит в значительно более «мягких» условиях, причем процесс преимущественно протекает в слабокислой среде. В связи с этим сшивка полимера, вероятнее всего, вызвана межмолекулярным взаимодействием (рисунок 2) [8–10].

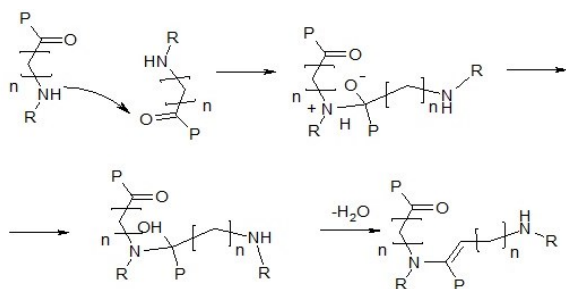


Рисунок 2. Механизм межмолекулярной конденсации модифицированного полимера

Figure 2. Mechanism of intermolecular condensation of modified polymer

Как видно из рисунка 2, продукт взаимодействия двух молекул модифицированного полимера, по-прежнему содержит группы, способные к взаимодействию между собой по схеме, представленной на рисунке 3.

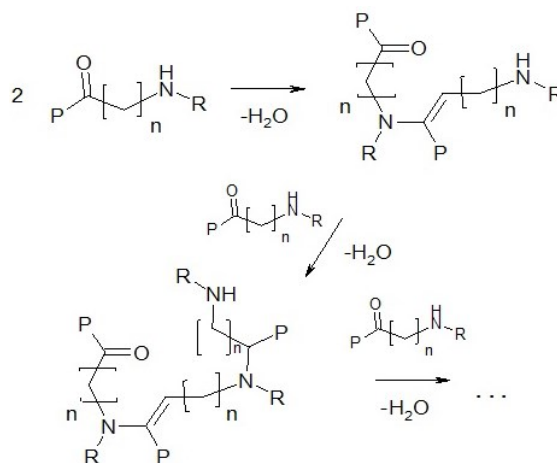


Рисунок 3. Предположительный механизм сшивки модифицированного полимера

Figure 3. Proposed mechanism of cross-linking processes upon storage and handling of the modified polymer

При этом происходит сшивка полимера, которая фиксируется по увеличению вязкости по Муни и росту молекулярных масс полимера.

Ингибировать процесс неконтролируемой сшивки полученного полимера теоретически возможно химическим путем. В соответствии с возникшей проблемой были выявлены решения и проведена работа по нескольким направлениям:

- изменение уменьшение pH среды при выделении каучука;
- использование антиоксидантов, содержащих карбонильные группы, находящиеся в α -положениях к метиленовым группам, а именно Ирганокс 1520 и Ирганокс 1076.

Исходя из этого, на первой стадии выполняемых работ исследован процесс выделения каучука в водном дегазаторе воде, подкисленной соляной кислотой с целью дезактивировать амин, переведя его в соль аммония. Для сравнения проведено выделение каучука в умягченной воде. Значения pH среды составили 8 для неподкисленной воды и 5 для подкисленной.

Экспериментальные данные термического старения полученных образцов в условиях различного процесса выделения показаны в таблице 2.

Характеристики образцов ДССК-Ф, полученных в различных условиях процесса выделения, после термического старения

Table 2.

The aging characteristics of the SSBR-F samples obtained under different conditions of finishing process

Определяемый показатель Parameter	Исходный Base	После термического старения (100 °С×48 часов) After thermal aging (100 °С×48 hours)	После экструдера (130 °С×5 минут + 100 °С×48 часов) After extruder (130 °С×5 min + 100 °С×48 hours)
ДССК-Ф (кислотность среды в дегазаторе pH = 5) SSBR-F (pH = 5 of water-rubber crumb mixture from degassing)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	101	147	145
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	138	191	187
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,37	1,30	1,29
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °С) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °С)	30,6	46,8	46,0
ДССК-Ф (кислотность среды в дегазаторе pH = 8) SSBR-F (pH = 8 of water-rubber crumb mixture from degassing)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	100	146	144
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	130	187	188
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,30	1,28	1,31
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °С) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °С)	29,0	45,9	45,6

В результате термического старения полученных образцов в двух режимах наблюдается рост показателя вязкости Муни и молекулярно-массовых характеристик в обоих случаях. Таким образом, подкисление воды во время выделения каучука, модифицированного азотсодержащим агентом, не ингибирует процесс сшивки, так как амин не успевает дезактивироваться.

Следующим этапом работы было изучение влияния типа антиоксиданта и его количества на термостабильность функционализированных бутадиен-стирольных каучуков, а также изучение влияния содержания модифицирующего агента на термостабильность продукта.

Из всего разнообразия предлагаемых стабилизаторов большим спросом пользуются пространственно-затрудненные фенольные соединения, которые не вызывают окрашивания каучука. По приведенным данным, на их долю сегодня в мире приходится около 50% от общего рынка стабилизаторов для пластмасс и около 30% – для резин и каучуков. Широкое распространение фенольные антиоксиданты получили благодаря своим ценным свойствам: высокой эффективности, низкой токсичности, доступной технологии их производства [7].

В настоящей работе в качестве антиоксидантов фенольного типа были выбраны: Ирганокс 1076, Ирганокс 1520.

Предполагается, что добавление карбонильных соединений, содержащих в α-положении метиленовую группу к модифицированному полимеризату

с последующей дегазацией будет препятствовать процессу сшивки. Соединения с карбонильной группой взаимодействуют с вторичной аминогруппой, содержащейся в каучуке ингибируют сшивку каучука (рисунок 4).

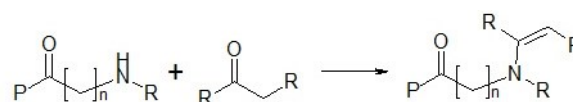


Рисунок 4. Взаимодействие модифицированного полимера с ингибитором сшивки

Figure 4. Reaction of the modified polymer with the crosslinking inhibitor

В ходе исследования данного подхода синтезированы функционализированные образцы ДССК, стабилизированные антиоксидантами фенольного типа.

Дозировки антиоксидантов составляли 0,4–0,7% мас. на каучук. Антиоксиданты вводились в полимеризат в виде 5% раствора в циклогексане. В качестве фактора, позволяющего оценить стабильность основных характеристик сополимера, было выбрано термическое воздействие в двух режимах: при 100 °С в течение 48 часов и после экструдера при 130 °С в течение 5 минут + 100 °С в течение 48 часов. При этом определялись такие показатели как: молекулярно-массовые характеристики и вязкость по Муни.

Экспериментальные данные термического старения полученных образцов представлены в таблице 3.

Характеристики образцов ДССК-Ф, полученных с использованием различных антиоксидантов, после термического старения

Aging characteristics of the SSBR-F samples obtained using various antioxidants

Определяемый показатель Parameter	Исходный Base	После термического старения (100 °C×48 часов) After thermal aging (100 °C×48 hours)	После экструдера (130 °C×5 минут + 100 °C×48 часов) After extruder (130 °C×5 min + 100 °C×48 hours)
ДССК-Ф Ирганокс 1520 (массовая доля антиоксиданта в каучуке – 0,4 %) SSBR-F Irganox 1520 (antioxidant content – 0,4 %)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	149	191	189
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	200	250	257
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,3	1,3	1,3
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °C) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °C)	69	78	79
ДССК-Ф Ирганокс 1520 (массовая доля антиоксиданта в каучуке – 0,7 %) SSBR-F Irganox 1520 (antioxidant content – 0,7 %)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	149	188	190
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	200	243	246
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,3	1,3	1,3
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °C) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °C)	69	75	75
ДССК-Ф Ирганокс 1076 (массовая доля антиоксиданта в каучуке – 0,4 %) SSBR-F Irganox 1076 (antioxidant content – 0,4 %)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	149	157	155
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	200	220	217
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,3	1,4	1,4
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °C) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °C)	69	75	75
ДССК-Ф Ирганокс 1076 (массовая доля антиоксиданта в каучуке – 0,7 %) SSBR-F Irganox 1076 (antioxidant content – 0,7 %)			
Среднечисловая молекулярная масса (Mn, 10 ⁻³) Number-average molecular weight (Mn, 10 ⁻³)	149	151	154
Среднемассовая молекулярная масса (Mw, 10 ⁻³) Weight-average molecular weight (Mw, 10 ⁻³)	200	211	215
Полидисперсность (Mw / Mn) Polydispersity (Mw / Mn)	1,3	1,4	1,4
Вязкость по Муни, ML1 + 4 (100 °C) Mooney viscosity, ML1 + 4 (100 °C)	69	72	72

Как видно из таблицы 5 применение антиоксиданта Ирганокс 1520 в азотсодержащих сополимерах бутадиена и стирола не способствует повышению термостабильности продукта и приводит к изменениям в молекулярно-массовых характеристиках и вязкости по Муни до и после термического воздействия. Данный факт, очевидно, указывает на происходящие в модифицированном сополимере процессы сшивки вызванные взаимодействием концевых групп между собой.

В то же время применение антиоксиданта Ирганокс 1076 в более высокой концентрации (массовая доля антиоксиданта в каучуке 0,7%) способствует повышению термостабильности функционализированных бутадиен-стирольных каучуков. Таким образом, в рамках данного

этапа работ было изучено влияние типа и количества антиоксидантов на термостабильность сополимеров бутадиена и стирола.

Заключение

В ходе работы была рассмотрена эффективность изменения условий выделения каучука, использования вторичных аминов и фенольных антиоксидантов, в качестве подходов для повышения термостабильности функционализированных аминоксодержащих бутадиен-стирольных каучуков.

Установлено, что кислотность среды в водном дегазаторе не влияет на процесс сшивки функционализированного каучука. Найдено, что использование карбонильных соединений, содержащих в α-положении метиленовую группу ингибируют процесс сшивки функционализированного каучука.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пат. № 2459844, RU, C 08 L 21/00, 9/00, C 08 K 5/372, B 60 C 1/00, 19/20. Эластомерные полимеры, модифицированные сульфидом / Тиле С., Кизекамп Й. № 2009127763/05; Заявл. 2009127763; Оpubл. 27.08.2012, Бюлл. № 24.
- 2 Пат. № 2491297, RU, C 08 C 19/00, C 08 F 36/00, 36/04, C 08 L 9/00. Функционализированные полимеры / Янь Ю. № 2008144620/04; Заявл. 2008144620; Оpubл. 27.08.2013, Бюлл. № 24.
- 3 Талаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Москва: Наука, 1971. 536 с.
- 4 Pat. № 20140213721, US, C 08 C 19/44, C 08 F 36/04, B 60 C 1/0016, C 08 F 236/10, C 08 K 3/36. Method for Producing Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Composition, Rubber Composition and Tire / Chigusa Yamada, Junichi Yoshida. № 14/342555, Publ. 31.07.2014.
- 5 Pat. № 3045495, EP, C 08 L 9/06, C 08 C 19/22, C 08 C 19/25. Functionalized Elastomeric Polymer Compositions, Their Preparation Methods and Crosslinked Rubber Compositions Thereof / Thiele Sven, Heidenreich Daniel, Rossle Mihael. № 15151112.8 Publ. 20.07.2016.
- 6 Lowe H., Hessel V., Lob P., Hubbard S. Addition of Secondary Amines to α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Nitriles by Using Microstructure Reactors // Organic Process Research & Development. 2006. V. 10. № 10. P. 1144–1152.
- 7 Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. М.: Мир, 1991. 184 с.
- 8 Nagafuji P., Cushman M. A General Synthesis of Pyrroles and Fused Pyrrole Systems from Ketones and Amino Acids // Journal of Organic Chemistry. 1996. V. 61. № 15. P. 4999–5003.
- 9 Данилова С.В., Бейлина А.Ю., Бейлина Н.Е., Анохин Р.В. Обеспечение промышленной безопасности при производстве каучука // Вестник ВГУИТ. 2015. № 1. С. 184–187.
- 10 Varma R.S., Dahiya R., Kumar S. Clay Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-free Conditions Using Microwave Irradiation // Tetrahedron Letters. 1997. V. 38. № 12. P. 2039–2042.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Афина Л. Румянцева старший научный сотрудник, центр «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский проспект, 2, г. Воронеж, 394014, Россия, RumyantsevaAL@vsk.sibur.ru
Светлана Б. Попова младший научный сотрудник, центр «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский проспект, 2, г. Воронеж, 394014, Россия, GlukhovskayaSB@vsk.sibur.ru
Евгений Л. Полухин к.х.н., старший научный сотрудник, центр «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский проспект, 2, г. Воронеж, 394014, Россия, polukhinel@vsk.sibur.ru
Алексей В. Ткачев к.т.н., директор центра, центр «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский проспект, 2, г. Воронеж, 394014, Россия, TkachevAIV@vsk.sibur.ru
Анна С. Лынова аспирант, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 20.01.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 07.02.2018

REFERENCES

- 1 Tile S., Kizecamp J. Elastomernye polimery, modifitsirovannye sul'fidom [Sulphide-modified Elastomeric Polymers] Patent RF, no. 2459844, 2012. (in Russian)
- 2 JaN' J. Funktsionalizirovannye polimery [Functionalised Polymers] Patent RF, no. 2491297, 2013. (in Russian)
- 3 Talaeva T.V., Kocheshov K.A. Metody elementoorganicheskoi khimii [Methods of Organoelement chemistry]. Moscow, Nauka, 1971, 536 p. (in Russian)
- 4 Chigusa Y., Junichi Y. Method for Producing Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Composition, Rubber Composition and Tire. Patent, no. 20140213721, 2014.
- 5 Thiele S. Heidenreich D., Rossle M. Functionalized Elastomeric Polymer Compositions, Their Preparation Methods and Crosslinked Rubber Compositions Thereof. Patent, no. 3045495, 2016.
- 6 Lowe H., Hessel V., Lob P., Hubbard S. Addition of Secondary Amines to α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Nitriles by Using Microstructure Reactors. Organic Process Research & Development. 2006. vol. 10. no 10. pp. 1144–1152.
- 7 Уейкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений [Organolithium Methods]. Moscow, Mir, 1991, 184 p. (in Russian)
- 8 Nagafuji P., Cushman M. A General Synthesis of Pyrroles and Fused Pyrrole Systems from Ketones and Amino Acids. Journal of Organic Chemistry. 1996. vol. 61. no. 15. pp. 4999–5003.
- 9 Danilova S.V., Kosyako A.Y., Beilina N.E., Anokhin R.V. Industrial safety in the production of rubber. Vestnik VGUIT [Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies] 2015, no. 1, pp. 184–187. (in Russian)
- 10 Varma R.S., Dahiya R., Kumar S. Clay Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-free Conditions Using Microwave Irradiation. Tetrahedron Letters. 1997. vol. 38. no. 12. pp. 2039–2042.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Afina L. Rumyantseva senior researcher, centre Elastomers, JSC Voronezhskintezkauchuk, Leninskiy av., 2 Voronezh, 394014, Russia, RumyantsevaAL@vsk.sibur.ru
Svetlana B. Popova junior resercher, centre Elastomers, JSC Voronezhskintezkauchuk, Leninskiy av., 2 Voronezh, 394014, Russia, GlukhovskayaSB@vsk.sibur.ru
Evgenii L. Polukhin Cand. Sci. (Chem.), senior resercher, centre Elastomers, JSC Voronezhskintezkauchuk, Leninskiy av., 2 Voronezh, 394014, Russia, polukhinel@vsk.sibur.ru
Aleksei V. Tkachev Cand. Sci. (Engin.), director of the centre, centre Elastomers, JSC Voronezhskintezkauchuk, Leninskiy av., 2 Voronezh, 394014, Russia, TkachevAIV@vsk.sibur.ru
Anna S. Lynova graduate student, Chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

CONTRIBUTION

all authors equally participated in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.20.2018

ACCEPTED 2.7.2018