





Функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе усовершенствованных металл-алкоголятных систем

Алена В. Фирсова	¹	firsova_alen@mail.ru	 0000-0001-8175-6210
Александр Г. Харитонов	¹	vfniisk2007@yandex.ru	 0000-0003-0581-7880
Ольга В. Карманова	²	karolga@mail.ru	 0000-0003-2226-6582
Анна С. Лынова	³	annalinova@mail.ru	 0000-0002-6912-4947

¹ Воронежский филиал ФГУП «НИИСК», ул. Менделеева, 3 «Б», г. Воронеж, 394014, Россия





² Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

³ Обособленное подразделение ООО ПСК «БИОСИНТЕЗ», Ленинский пр-т, д.2, оф.1, г. Воронеж, 394014, Россия

Аннотация. Разработан способ получения функционализированных бутадиен-стирольных сополимеров на новой иницирующей системе, представляющей собой модификатор – смешанный натрий-кальциевый алколят оксипропилированного анилина, растворенного в α -метилстироле и n -бутиллитии. Выявлено, что пониженное содержание ионов кальция позволяет получить модификатор без коллоидного тонкодисперсного шлама, который негативно сказывается на эксплуатации оборудования в промышленном производстве каучуков. Высокая иницирующая способность амидов лития обеспечивает высокую конверсию мономеров и достаточную стереорегулирующую активность, обеспечивая содержание 1,2-звеньев бутадиеновой части макроцепи сополимера 66–68% мас. Установлено, что введение реакционно активного соединения на конец «живой» полимерной цепи – четыреххлористого олова, способствует улучшению технологических свойств, оцененных по значениям вязкости по Муни, которые увеличились на 5 ед. На примере опытных образцов резиновых смесей, полимерной основой которых являлись функционализированные бутадиен-стирольные каучуки, показано, что они характеризуются достаточно высокой скоростью вулканизации и по уровню технологических, упруго-прочностных свойств образцы не уступают зарубежному аналогу NS-616, а по сопротивлению истиранию превосходят его на 20%, по сопротивлению разрастания трещин – на 36%. Анализ упруго-гистерезисных характеристик показал, что при использовании в рецептуре резин функционализированного каучука прогнозируется лучшее сцепление со льдом и снежным покрытием по сравнению с образцом на основе NS-616. Показано, что применение функционализированных каучуков вместо серийного мало влияет на потери при качении шин. Отмечено некоторое снижение значений $\tan \delta$ при 0 °C для резин, изготовленных с применением функционализированных каучуков, что может быть компенсировано регулированием их микроструктуры и требует проведения дополнительных исследований.

Ключевые слова: инициатор, бутадиен-стирольный каучук, растворная полимеризация, металл-алкоголятный модификатор, микроструктура

Functionalized styrene-butadiene copolymers based on improved metal-alcoholate systems

Alena V. Firsova	¹	firsova_alen@mail.ru	 0000-0001-8175-6210
Alexander G. Kharitonov	¹	vfniisk2007@yandex.ru	 0000-0003-0581-7880
Olga V. Karmanova	²	karolga@mail.ru	 0000-0003-2226-6582
Anna S. Lynova	³	annalinova@mail.ru	 0000-0002-6912-4947

¹ Voronezh branch FSUE "ISK", Mendeleev street, 3 "B" Voronezh, 394014, Russia

² Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

³ BIOSINTEZ Production and Service Company LLC, 2, Leninsky Av., Voronezh, 394014, Russia

Abstract. A method for preparing functionalized styrene-butadiene copolymers on a new initiating system, which is a modifier consisting of a mixed sodium-calcium alkoxide of oxypropylated aniline dissolved in α -methylstyrene and n -butyllithium has been developed. It was revealed that the lowered content of calcium ions makes it possible to obtain a modifier without colloidal fine-dispersed sludge, which negatively affects the operation of equipment in the industrial production of rubbers. The high initiation activity on lithium amides promoted a high conversion of monomers and a good stereoregulating ability of the 1,2-unit content of the butadiene part of the copolymer macromolecule, amounting to 66–68 wt%. The addition of a reactive compound to the end of the "living" polymer chain, stannous tetrachloride, improves the technological properties estimated by the Mooney viscosity, which increased by 5 units. It was shown on the example of prototypes of rubber mixtures, the polymer base of which was functionalized styrene-butadiene rubbers, that they are characterized by a sufficiently high rate of vulcanization, and in terms of technological, elastic and strength properties, the samples are identical with the foreign analogue NS-616, in terms of abrasion resistance they surpass the imported analogue by 20%, in resistance to crack growth by 36% was shown. The rubber mixture based on functionalized rubber was characterized by better adhesion on ice. The use of functionalized rubbers instead of serial rubber has little effect on tire rolling losses. A slight decrease in $\tan \delta$ values at 0 °C for rubbers based on functionalized rubbers was noted, which can be compensated for by adjusting their microstructure and requires additional research.

Keywords: initiator, styrene-butadiene rubber, solution polymerization, metal-alcohol modifier, microstructure

Введение

Внедрение в производство современных автомобильных шин в Российской Федерации новых технологий привело к необходимости расширения ассортимента марочных бутадиен-стирольных каучуков (ДССК), способных конкурировать с зарубежными аналогами [1–6].

Для цитирования

Фирсова А.В., Харитонов А.Г., Карманова О.В., Лынова А.С. Функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе усовершенствованных металл-алкоголятных систем // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 4. С. 302–307. doi:10.20914/2310-1202-2021-4-302-307

В этой связи актуальной задачей является получение функционализированных бутадиен-стирольных сополимеров (ДССК-2060Ф), обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик шинных резин на их основе [7–9]. Это потребует разработки и применению новых иницирующих систем.

For citation

Firsova A.V., Kharitonov A.G., Karmanova O.V., Lynova A.S. Functionalized styrene-butadiene copolymers based on improved metal-alcoholate systems. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2021. vol. 83. no. 4. pp. 302–307. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-4-302-307

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Известно [10–13], что при взаимодействии ароматических аминов с *n*-бутиллитием (*n*-BuLi) формируется каталитический комплекс, который не растворяется в неполярных углеводородах. В то же время при добавлении в реакционную среду электронодонора – 2,2-дитетрагидрофурил пропана (ДТГФП) происходит образование гомогенного продукта – инициатора в виде литиевого амида, формирование которого происходит в режиме «*in situ*» и характеризуется высокой скоростью процесса инициирования [14–16].

В представленной работе впервые получены каучуки ДССК-2060Ф на новой иницирующей системе, включающей собой модификатор – смешанный натрий-кальциевый алкогольат оксипропилированного анилина, который растворен в α -метилстироле и *n*-BuLi. Пониженное содержание ионов кальция позволило получить модификатор без коллоидного тонкодисперсного шлама, который негативно сказывается при эксплуатации оборудования в промышленном производстве ДССК-2060Ф.

Материалы и методы

При получении бутадиен-стирольных каучуков в качестве растворителя используется смешанный продукт циклогексан: нефрас в соотношении 70:30, прошедший азеотропную осушку от влаги, а также ректификацию от тяжелокипящих примесей, после чего подвергался адсорбционной очистке от микропримесей [16–17]. Инициатором растворной полимеризации выступал комплекс *n*-BuLi с модификатором, представляющим собой алкогольат натрия, кальция оксипропилированного анилина. Модификатор получен двухстадийным способом [18], в качестве растворителя использовали α -метилстирол с целью введения дополнительных функциональных групп вдоль полимерной цепи.

На пилотной установке емкостью 10 дм³ Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» [17] получены опытные образцы ДССК-2060Ф.

В аппарат загружали растворитель, содержащий 12–14% мономеров, расчетное количество раствора ДТГФП, раствора модификатора и *n*-BuLi с концентрацией 0,7–1,0 моль/дм³. Непосредственно в процессе синтеза (в присутствии мономеров) происходило формирование иницирующего комплекса в режиме «*in situ*». Продолжительность синтеза составляла 1 ч, при этом конверсия мономеров по сухому остатку достигала 98%. По окончании процесса полученный полимеризат (сополимер) охлаждался до температуры 30 ± 2 °С, после чего в реакционную массу вводили сшивающий агент – SnCl₄ в стехиометрическом соотношении к *n*-BuLi.

В качестве образцов сравнения использовали коммерческий растворный бутадиен-стирольный каучук зарубежного производства NS-616 (Zeon Corporation), а также резиновые смеси и вулканизаты на его основе.

Для изучения микроструктуры сополимеров применяли метод инфракрасной спектроскопии с использованием прибора ИК-Фурье спектрометр «Nicolet 6700», ИК-спектр регистрировали в области 1200–600 см⁻¹. Содержание элементарных звеньев: связанного стирола, 1,2-звеньев, *цис*-1,4-, *транс*-1,4- звеньев рассчитывали по методике, представленной в ISO 21561/2.

Молекулярно-массовые характеристики и полидисперсность определяли методом гелепроникающей хроматографии с помощью хроматографа «Waters» (ф. Farrel) с программным обеспечением «Breeze-2».

Вязкость по Муни каучуков и резиновых смесей определяли в соответствии с ASTM D 1646 с помощью вискозиметра Муни MV 2000 при температуре (100 ± 0,5 °С). Вязкоупругие свойства резиновых смесей и качество распределения наполнителей оценивали по значениям модуля G' при деформации 1%, а также эффекту Пейна, которые определяли с помощью анализатора RPA-2000 (ф. Alpha Technologies).

Изготовление модельных резиновых смесей на основе исследуемых каучуков осуществляли по рецептуре, представленной в таблице 1 по трехстадийному режиму смешения [19–20] в лабораторном резиносмесителе K1 Mk4 Intermix MIXER.

Таблица 1.
Рецептура модельной резиновой смеси
на основе каучука ДССК

Table 1.
Model rubber compound recipe based
on DSSK rubber

Ингредиент Ingredient	Содержание, мас. ч. Content, phr
Каучук Rubber	100,0
Zeosil 1165 MR	50,0
Технический углерод № 339 Carbon black	10,0
Масло TDAE Норман-346) TDAE oil (Norman 346)	10,0
ZnO Zinc oxide	3,0
Силан Si-69 Silane Si 69	2,5
К-та стеариновая Stearic acid	2,0
Сера Sulfur	2,0
Дифенилгуанидин (ДФГ) Diphenylguanidine (DPG)	0,5
Сульфенамид Sulfenamide	1,3
Итого Total	181,3

Упруго-прочностные свойства – условное напряжение при 100 и 300% удлинения, условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве – определяли по ГОСТ Р 54553–2019 и ASTM D412.

Для изучения вулканизационных свойств резиновых смесей на основе исследуемых каучуков применяли прибор RPA-2000 (ф. Alpha Technologies) и методику, представленную в ГОСТ Р 54547–2011.

Для анализа упруго-гистерезисных характеристик вулканизатов применяли прибор DMA 242 E Artemis (ф. Netzsch). Выбраны условия испытания: температура испытания – $-40 \div +70$ °C, частота деформации – 10 Гц; амплитуда динамической деформации – 1%; температура испытания – $-40 \div +70$ °C.

Результаты и обсуждение

При получении образцов функционализированных каучуков ДССК-2060Ф1 и ДССК-2060Ф2 взяты различные соотношения компонентов иницирующей системы: модификатор/*n*-BuLi и электронодонор/*n*-BuLi, равные 0,5–0,6 и 1–1,5, соответственно, при соотношении количества сшивающего агента к активным центрам 0,8–1,0. Данные по молекулярно-массовым, микроструктурным характеристикам и основным свойствам исследуемых образцов в сравнении с импортным (NS 616) и отечественным серийным (ДССК-2060С) аналогами представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2 при синтезе образца ДССК-2060Ф1 удалось повысить конверсию мономеров с 91 до 96% за 1 час за счет повышения

полярности среды при добавлении ДТГФП. Таким образом, высокая активность инициирования на амидах лития обусловила регулирование структуры каучука: установлено, что содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части макромолекул функционализированного сополимера составило 66–68% мас., что превышает показатели зарубежного аналога NS-616. Дополнительную функционализацию обеспечило введение реакционно-активного соединения на конец «живой» полимерной цепи – четыреххлористого олова, что способствовало повышению вязкости по Муни на 5 ед. Опытные образцы каучуков ДССК-2060Ф1 и ДССК-2060Ф2 характеризовались близкими значениями структурных параметров (молекулярно-массовые характеристики) и реологических свойств по сравнению с аналогом – каучуком NS 616. Отмечено, что каучук ДССК-2060Ф1 имел более низкую температуру стеклования по сравнению с NS 616.

При изучении свойств резиновых смесей и резин установлено, что все образцы на основе ДССК-2060Ф характеризуются достаточно высокой скоростью вулканизации и по уровню технологических, упруго-прочностных свойств образцы идентичны с зарубежным аналогом NS-616 (таблица 3).

Анализ данных физико-механических и упруго-гистерезисных характеристик вулканизатов на основе каучуков ДССК-2060Ф1 и ДССК-2060Ф2 показал, что по сопротивлению истиранию они превосходят импортный аналог на 20%, по сопротивлению разрастания трещин – на 36% (таблица 4).

Таблица 2.

Основные характеристики исследуемых каучуков

Table 2.

The main characteristics of the studied rubbers

Показатели Indicators	NS 616	ДССК-2060С SSBR-2060S	ДССК-2060Ф1 SSBR-2060F1	ДССК-2060Ф2 SSBR-2060F2
Условия полимеризации Polymerization conditions				
Соотношение модификатор (по общей щелочности) : <i>n</i> -BuLi Modifier ratio (total alkalinity): <i>n</i> -BuLi	–	–	0,5	0,6
Конверсия по сухому остатку за 1 ч, % Conversion on dry matter for 1 h, %	–	90	96	91
Молекулярно-массовые характеристики Molecular weight characteristics				
Mn, $1\text{h} \times 10^3$	157	192	127	145
Mw, 1×10^3	242	303	194	206
Mw/Mn	1,5	1,58	1,53	1,42
Микроструктура Microstructure				
Содержание стирола, % (мас.) Bound styrene, % (wt.)	21,0	20,9	18,4	19,0
1,2-звенья на Bd, % (мас.) 1,2-units per Bd, % (wt.)	65	65,9	66,6	68,8
1,4-транс-звенья на Bd, % (мас.) 1,4-trans-units per Bd, % (wt.)	20,0	20,0	17,2	16,4
Свойства каучуков Properties of rubbers				
Вязкость по Муни ML ₁₊₄ 100 °C, усл. ед. Mooney viscosity ML ₁₊₄ 100 °C, unit	63,0	63,5	61,7	65,9
Температура стеклования, °C Glass transition temperature, °C	-21	-22,9	-25,4	-22,9
Площадь под кривой релаксации, ед. Муни×сек Area under the relaxation curve, units Mooney×sec	195	247	181	172

Таблица 3.

Вязкоупругие свойства и вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе исследуемых каучуков

Table 3.

Viscous-elastic properties and vulcanization characteristics of rubber compounds based on the studied rubbers

Показатель Indicator	NS 616	ДССК-2060С SSBR-2060S	ДССК-2060Ф1 SSBR-2060S	ДССК-2060Ф2 SSBR-2060S
Вязкость по Муни ML_{1+4} 100 °С, усл. ед. Mooney viscosity ML_{1+4} 100 °С, units	30,0	32,5	28,5	28,4
Площадь под кривые релаксации (А), ед. Муни/сек Area under the relaxation curve (A), units Mooney / sec	198	293	136	122
G' при 1% деформации, кПа G' at 1% deformation, kPa	92	118	143	151
Эффект Пейна Δ (G'1% – G'50%), кПа Payne effect Δ (G'1% – G'50%), kPa	69	89	126	134
Вулканизационные характеристики, 160 °С Curing characteristics, 160 °С				
M_L , дН×м (dN×m)	1,1	1,2	0,9	1,0
M_H , дН×м (dN×m)	11,3	11,8	11,3	11,3
t_{s1} , мин (min)	2,1	1,8	2,1	2,0
t_{25} , мин (min)	3,6	3,6	4,1	4,0
t_{50} , мин (min)	4,8	4,7	5,3	5,1
t_{90} , мин (min)	10,7	10,1	11,6	10,4

Таблица 4.

Упруго-прочностные и упруго-гистерезисные свойства вулканизатов на основе каучуков ДССК

Table 4.

Stress-strain and hysteresis properties of vulcanizates based on SSBR rubbers

Показатель Indicators	NS 616	ДССК-2060С SSBR-2060S	ДССК-2060Ф1 SSBR-2060S	ДССК-2060Ф2 SSBR-2060S
f_{100} , МПа (MPa)	2,1	2,3	2,0	2,1
f_{300} , МПа (MPa)	8,6	9,3	8,3	8,6
f_p , МПа (MPa)	15,2	15,4	14,8	14,9
ϵ_p , %	510	450	520	490
H_A , усл. ед. (units)	63	67	67	68
Сопротивление раздиру, кН/м Tear resistance, kN/m	55	67	51	68
Потеря объема при истирании, мм ³ Loss of volume due to abrasion, mm ³	108	81	86	99
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. Циклов Resistance to crack growth, thousand cycles	42,9	96,9	117,9	63,9
$\lg \delta$, -20 °С	0,715	0,756	0,678	0,698
$\lg \delta$, 0 °С	0,430	0,429	0,374	0,372
$\lg \delta$, + 60 °С	0,169	0,164	0,180	0,172
$\lg \delta_{\max}$	0,751	0,761	0,682	0,700
T, °С [$\lg \delta_{\max}$]	-17	-19	-21	-21
E' -20 °С, Мпа (MPa)	114	83	82	84

Резины, полученные с использованием каучуков ДССК-2060Ф1 и ДССК-2060Ф2 имели более низкие значения тангенса потерь при минус 20 °С по сравнению с образцом на основе NS-616, что характеризует лучшее сцепление со льдом и заснеженной дорогой [12]. При прогнозной оценке потерь на качение шины по значениям $\lg \delta$ при +60 °С исследуемых резин можно сделать вывод, что при использовании функционализированных каучуков данный показатель практически не изменяется. Повышение тангенса потерь при 0 °С вследствие снижения эластичности резины обуславливает увеличение вязкостной составляющей комплексного модуля потерь и коэффициент трения резины,

что обеспечивает повышение сцепления шины с мокрой дорогой. Отмечено некоторое снижение значений $\lg \delta$ при 0 °С для образцов, полученных с использованием опытных каучуков, что может быть компенсировано регулированием их микроструктуры и требует проведения дополнительных исследований.

В результате проведенных исследований установлено, что шины на основе функционализированных ДССК-2060Ф1 и ДССК-2060Ф2 более долговечны и обеспечивают необходимое сцепление на обледенелых дорогах, что очень актуально в климатических условиях средней полосы в Российской Федерации.

Литература

- 1 Bezgin V., Dudek A., Gnatowski A. Analysis of the impact on the mechanical properties of modification of oligohydroxyethers in organic solvent solution with rubbers // *Polymers*. 2021. V. 13. № 4. P. 1–15.
- 2 Борейко Н.П., Конилова Т.Б. Новое в области науки, технологии и производства каучука и резины: IX Всероссийская конференция "Каучук и Резина – 2019: традиции и новации" // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 4. С. 242–269.
- 3 Корыстина Л.А., Струкова И.Ю., Сулоева Т.Р. и др. Влияние механизма полимеризации на физико-механические и упруго-гистерезисные свойства бутадиен-стирольных каучуков // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 2. С. 94–99.
- 4 Lei C., Yuanjin Z., Xingping Z., Aihua H. et al. Structure and properties of SSBR/BR/surface-modified SiO₂ green tire tread stock // *Chemical journal of chinese universities-chinese*. 2019. V. 40. № 11. P. 2388–2395. doi: 10.7503/cjcu20190378
- 5 Weng P., Tang Z., Guo B. Solving "magic triangle" of tread rubber composites with phosphonium-modified petroleum resin // *Polymer*. 2020. V. 190. P. 122244. doi: 10.1016/j.polymer.2020.122244
- 6 Плеханова И.С., Борисенко В.Н., Ахметов И.Г. Свойства растворного бутадиен-стирольного каучука, наполненного маслами типа TDAE и MES // *Каучук и резина*. 2017. Т. 76. № 6. С. 366–371.
- 7 Hassanabadi M. et al. Synthesis and characterization of end-functionalized solution polymerized styrene-butadiene rubber and study the impact of silica dispersion improvement on the wear behavior of the composite // *Polymer Testing*. 2020. V. 85. P. 106431. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106431
- 8 Zhang G., Feng H., Pang J. et al. Design of Epoxy-Functionalized Styrene-Butadiene Rubber with Bio-Based Dicarboxylic Acid as a Cross-Linker toward the Green-Curing Process and Recyclability // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. № 22. P. 10447–10456. doi: 10.1021/acs.iecr.0c00481
- 9 Qiao H. et al. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent // *Composites Part B: Engineering*. 2017.
- 10 Богоявленская Е.В., Будеева А.В., Ширин К.С., Вольфсон С.И. Влияние дилитиевого инициатора, содержащего функциональные группы, на свойства резин и вулканизатов на основе растворного бутадиен-стирольного каучука // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 3. С. 152–155.
- 11 Silverstein J.S. et al. Rapid modular synthesis and processing of thiolene functionalized styrene-butadiene block copolymers // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 7. P. 3161–3167. doi: 10.1021/ma300304h
- 12 Wang Q. et al. Characterization of end-functionalized styrene-butadiene-styrene copolymers and their application in modified asphalt // *Journal of applied polymer science*. 2007. V. 103. № 1. P. 8–16
- 13 Румянцева А.Л., Буренина Д.Е., Пирогов Р.С. Влияние различных типов электронодонорных добавок и условий полимеризации на температуру стеклования растворных бутадиен-стирольных каучуков // *Каучук и резина*. 2021. Т. 80. № 1. С. 10–15.
- 14 Румянцева А.Л., Полухин Е.Л., Попова С.Б., Ткачев А.В. и др. Поиск перспективных агентов передачи цепи для непрерывного промышленного синтеза бутадиен-стирольных каучуков // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77. № 3. С. 152–157.
- 15 Пат. № 2665706, RU, C08F 4/08, 236/10, 9/00, 9/06. Функционализированный инициатор анионной сополимеризации и способ его получения, сополимеры, полученные с применением данного инициатора, и резиновые смеси на основе указанных сополимеров / Полухин Е.Л., Румянцева А.Л. № 2017120386; Заявл. 09.06.2017; Оpubл. 04.09.2018, Бюл. № 25.
- 16 Пат. № 3045495, EP, C 08 L 9/06, C 19/22, 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.
- 17 Пат. № 2644775, RU, C08F 236/06, 212/08, C07F 1/02. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом / Глуховской В.С., Ситникова В.В., Фирсова А.В., Блинов Е.В. № 2016132535 Заявл. 05.08.2016; Оpubл. 14.02.2018, Бюл. № 5.
- 18 Pogodaev A.K., Karmanova O.V., Pogodaev A.K., Firsova A.V. et al. Synthesis and properties of functionalized styrene-butadiene rubbers // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. V. 54. № 6. P. 1137–1140.
- 19 Vaikuntam S.R., Bhagavatheswaran E.S., Xiang F., Wiebner S. et al. Friction, abrasion and crack growth behavior of in-situ and ex-situ silica filled rubber composites // *Materials*. 2020. V. 13. № 2. P. 270. doi: 10.3390/ma13020270
- 20 Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Москва: ООО "Научно-технический "НИИШП". 2008. 383 с.

References

- 1 Bezgin V., Dudek A., Gnatowski A. Analysis of the impact on the mechanical properties of modification of oligohydroxyethers in organic solvent solution with rubbers // *Polymers*. 2021. vol. 13. no. 4. pp. 1–15.
- 2 Boreiko N.P., Konikova T.B. New in the field of science, technology and production of rubber and rubber: IX All-Russian Conference "Rubber and Rubber - 2019: traditions and innovations". Rubber and rubber. 2019. vol. 78. no. 4. pp. 242–269. (in Russian).
- 3 Korystina L.A., Strukova I.Yu., Suloeva T.R. Influence of the polymerization mechanism on the physical-mechanical and elastic-hysteresis properties of styrene-butadiene rubbers. Kauchuk i rezina. 2019. vol. 78. no. 2. pp. 94–99. (in Russian).
- 4 Lei C., Yuanjin Z., Xingping Z., Aihua H. et al. Structure and properties of SSBR/BR/surface-modified SiO₂ green tire tread stock. Chemical journal of chinese universities-chinese. 2019. vol. 40. no. 11. pp. 2388–2395. doi: 10.7503/cjcu20190378
- 5 Weng P., Tang Z., Guo B. Solving "magic triangle" of tread rubber composites with phosphonium-modified petroleum resin. Polymer. 2020. vol. 190. pp. 122244. doi: 10.1016/j.polymer.2020.122244
- 6 Plekhanova I.S., Borisenko V.N., Akhmetov I.G. Properties of solution styrene-butadiene rubber filled with TDAE and MES oils. Rubber and rubber. 2017. vol. 76. no. 6. pp. 366–371. (in Russian).
- 7 Hassanabadi M. et al. Synthesis and characterization of end-functionalized solution polymerized styrene-butadiene rubber and study the impact of silica dispersion improvement on the wear behavior of the composite. Polymer Testing. 2020. vol. 85. pp. 106431. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106431

- 8 Zhang G., Liang K., Feng H., Pang J. et al. Design of Epoxy-Functionalized Styrene-Butadiene Rubber with Bio-Based Dicarboxylic Acid as a Cross-Linker toward the Green-Curing Process and Recyclability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. vol. 59. no. 22. pp. 10447–10456. doi: 10.1021/acs.iecr.0c00481
- 9 Qiao H. et al. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent. *Composites Part B: Engineering*. 2017.
- 10 Bogoyavlenskaya E.V., Budeeva A.V., Shirin K.S., Wolfson S.I. Influence of a dilithium initiator containing functional groups on the properties of rubbers and vulcanizates based on solution styrene-butadiene rubber. *Kauchuk i rezina*. 2019. vol. 78. no. 3. pp. 152–155. (in Russian).
- 11 Silverstein J.S. et al. Rapid modular synthesis and processing of thiolene functionalized styrene-butadiene block copolymers. *Macromolecules*. 2012. vol. 45. no. 7. pp. 3161–3167. doi: 10.1021/ma300304h
- 12 Wang Q. et al. Characterization of end-functionalized styrene-butadiene-styrene copolymers and their application in modified asphalt. *Journal of applied polymer science*. 2007. vol. 103. no. 1. pp. 8–16
- 13 Romyantseva A.L., Burenina D.E., Pirogov R.S. Influence of various types of electron donor additives and polymerization conditions on the glass transition temperature of solution styrene-butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2021. vol. 80. no. 1. pp. 10–15. (in Russian).
- 14 Romyantseva A.L., Polukhin E.L., Popova S.B., Tkachev A.V. Search for promising chain transfer agents for continuous industrial synthesis of styrene-butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2018. vol. 77. no. 3. pp. 152–157. (in Russian).
- 15 Polukhin E.L., Romyantseva A.L. Functionalized initiator of anionic copolymerization and method for its preparation, copolymers obtained using this initiator, and rubber compounds based on these copolymers. Patent RF, no. 2665706, 2018.
- 16 Thiele Sven, Heidenreich Daniel, Rossle Mihael. Functionalized elastomeric polymer compositions, their preparation methods and crosslinked rubber compositions thereof. Patent EP, no. 3045495, 2016.
- 17 Glukhovskoy V.S., Sitnikova V.V., Firsova A.V., Blinov E.V. Method for obtaining functionalized copolymers of butadiene with styrene. Patent RF, no. 2644775, 2018.
- 18 Pogodaev A.K., Karmanova O.V., Pogodaev A.K., Firsova A.V. et al. Synthesis and properties of functionalized styrene-butadiene rubbers. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. vol. 54. no. 6. pp. 1137–1140.
- 19 Vaikuntam S.R., Bhagavatheswaran E.S., Xiang F., Wiebner S. et al. Friction, abrasion and crack growth behavior of in-situ and ex-situ silica filled rubber composites. *Materials*. 2020. vol. 13. no. 2. pp. 270. doi: 10.3390/ma13020270
- 20 Pichugin A.M. Material science aspects of creating tire rubber. Moscow, LLC "Scientific and technical" NIISHP", 2008. 383 p. (in Russian).

Сведения об авторах

Алена В. Фирсова к.т.н., старший научный сотрудник, лаборатория растворной полимеризации, Воронежский филиал ФГУП «НИИСК», ул. Менделеева, 3 «Б», г. Воронеж, 394014, Россия, firsova_alen@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8175-6210>

Александр Г. Харитонов к.х.н., и.о. заведующего лабораторией, лаборатория растворной полимеризации, Воронежский филиал ФГУП «НИИСК», ул. Менделеева, 3 «Б», г. Воронеж, 394014, Россия, vfniisk2007@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0581-7880>

Ольга В. Карманова д.т.н., заведующий кафедрой, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, Россия, karolga@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2226-6582>

Анна С. Лынова к.т.н., главный специалист по рецептуростроению, ООО ПСК «БИОСИНТЕЗ», Ленинский пр-т, д.2, оф.1, г. Воронеж, Ленинский пр-т, д.2, оф.1, 394014, Россия, annalinova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6912-4947>

Вклад авторов

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Alena V. Firsova cand. sci. (Engin.), senior researcher, solution polymerization laboratory, Voronezh branch of the Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Synthetic Rubber", Mendeleev street, 3«B» Voronezh, 394014, Russia, firsova_alen@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8175-6210>

Alexander G. Kharitonov Cand. Sci. (Chem.), acting head of department, solution polymerization laboratory, Voronezh branch of the Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Synthetic Rubber", Mendeleev street, 3«B» Voronezh, 394014, Russia, vfniisk2007@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0581-7880>

Olga V. Karmanova Dr. Sci. (Engin.), head of department, technology of organic compounds, polymer processing and technosphere safety department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av. 19, Voronezh, 394036, Russia, karolga@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2226-6582>

Anna S. Lynova Cand. Sci. (Engin.), chief specialist of R&D center, Production and Service Company "BIOSINTEZ" LLC, Leninsky Av., 2, Voronezh, 394014, Russia, annalinova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6912-4947>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 18/10/2021	После редакции 10/11/2021	Принята в печать 02/12/2021
Received 18/10/2021	Accepted in revised 10/11/2021	Accepted 02/12/2021