



Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков и отходов производства

Татьяна Н. Шехавцова	¹	rabortaxim@mail.ru	 0000-0002-4232-5132
Геннадий В. Шаталов	²	chemvsu@yandex.ru	 0000-0002-1865-4032
Валерий Н. Папков	¹	vfniisk@mail.ru	 0000-0001-9804-9846
Ольга В. Карманова	²	karolga@mail.ru	 0000-0002-2360-5892

¹ Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука им. акад. С.В.Лебедева, Менделеева, 3б, г. Воронеж, 394014, Россия

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

Аннотация. Исследован процесс термоокислительной деструкции промышленных бутадиен-нитрильных сополимеров марок SKN-18, SKN-26 и некондиционных продуктов. Процесс проведен в ароматических растворителях (толуол или ксилол) под воздействием кислорода воздуха в присутствии аддукта радикального инициатора азодиизобутиронитрила с N-метилпирролидоном. Методом гелепроникающей хроматографии определены среднечисловые молекулярные массы получаемых продуктов и выполнены расчеты молекулярно-массового распределения. Рассмотрено влияние температуры и содержания инициатора на изменение характеристической вязкости растворов образующихся продуктов деструкции в зависимости от времени проведения процесса. На основе сопоставительного анализа параметров деструкции с использованием толуола и ксилола при 80°C и концентрации инициатора 0,8% масс. установлено, что на процесс термоокислительной деструкции с получением низкомолекулярных полимеров молекулярной массой $40 \cdot 10^3$ тип растворителя и время деструкции практически не влияют. Показано, что в ходе деструкции промышленных каучуков, различающихся содержанием акрилонитрила, процесс протекает с образованием более высокомолекулярных соединений у каучуков с более высоким содержанием звеньев акрилонитрила. При проведении деструкции некондиционного каучука SKN-26СНТ с высокой жесткостью по Дефо необходимо увеличение концентрации инициатора до 1,1% масс. и температуры. Рассмотрен механизм термоокислительной деструкции исследуемых полимеров. По данным ИК-спектроскопии и химического анализа установлено, что продукты термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильных каучуков содержат кислородсодержащие функциональные группы. Таким образом, разработан простой промышленно-доступный способ получения низкомолекулярных бутадиен-нитрильных полимеров на основе каучуков специального назначения и некондиционных продуктов с функциональными гидроксильными, карбоксильными и эпоксидными группами.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция, бутадиен-нитрильные каучуки, N-метилпирролидоном, отходы производства, каучук

Termooxidation destruction of butadiene-nitrile rubbers and industrial waste

Tatiana N. Shehavgtsova	¹	rabortaxim@mail.ru	 0000-0002-4232-5132
Gennady V Shatalov	²	chemvsu@yandex.ru	 0000-0002-1865-4032
Valery N Papkov	¹	vfniisk@mail.ru	 0000-0001-9804-9846
Olga V. Karmanova	²	karolga@mail.ru	 0000-0002-2360-5892

¹ Voronezh Department of S.V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, Mendeleevsq., 3b, Voronezh, 394014, Russia

² Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394063, Russia

Abstract. The process of thermooxidation destruction of industrial butadiene-nitrile copolymers of the grades SKN-18, SKN-26 and substandard products is investigated. The process is carried out in aromatic solvents (toluene in the xylene) under the influence of air oxygen in the presence of an adduct of the radical initiator azodiisobutyronitrile with N-methylpyrrolidone. The mass-average molecular weights of the resulting products were determined by gel permeation chromatography, and molecular weight distribution calculations were performed. The influence of the temperature and the content of the initiator on the change in the intrinsic viscosity of solutions of the resulting degradation products, depending on the time of the process, is considered. Based on a comparative analysis of the destruction parameters using toluene and xylene at 80 °C and an initiator concentration of 0.8% by weight. It was found that the type of solvent and the time of destruction practically do not affect the process of thermooxidative destruction with the production of low molecular weight polymers with a molecular weight of 40×10^3 . It is shown that in the course of the destruction of industrial rubbers differing in the content of acrylonitrile, the process proceeds with the formation of higher molecular weight compounds in rubbers with a higher content of acrylonitrile units. When carrying out the destruction of substandard rubber SKN-26SNT with high Defoe hardness, it is necessary to increase the concentration of the initiator to 1.1% of the mass. and temperature. The mechanism of thermooxidative destruction of the studied polymers is considered. According to the data of IR spectroscopy and chemical analysis, it was found that the products of thermooxidative destruction of nitrile butadiene rubbers contain oxygen-containing functional groups. Thus, a simple commercially method for producing low-molecular-weight butadiene-nitrile polymers based on special-purpose rubbers and substandard product with functional hydroxyl, carboxyl and epoxy groups has been developed.

Keywords: thermal-oxidative degradation in solution, butadiene nitrile rubber, N-methylpyrrolidone, production waste, rubber

Для цитирования

Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В., Папков В.Н., Карманова О.В. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков и отходов производства // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 4. С. 308–314. doi:10.20914/2310-1202-2021-4-308-314

For citation

Shehavgtsova T.N., Shatalov G.V., Papkov V.N., Karmanova O.V. Termooxidation destruction of butadiene-nitrile rubbers and industrial waste. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2021. vol. 83. no. 4. pp. 308–314. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-4-308-314

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

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) являются масло-бензостойкими полимерами специального назначения. В процессе их производства возможно получение высоко-молекулярного каучука с повышенной жесткостью, что делает невозможным переработку каучука обычными методами. Кроме того, в процессе эксплуатации основного оборудования образуются отложения полимера в полимеризаторах отгонных агрегатах, сушилке. После чистки оборудования эти отходы необходимо утилизировать.

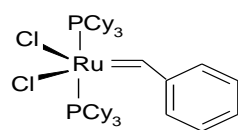
Деструкция промышленных и некондиционных БНК позволяет получать на их основе низкомолекулярные полифункциональные кислородсодержащие продукты. Они могут иметь самостоятельное назначение, как и другие полидиены, в лакокрасочной промышленности, для обработки древесины и других областях [1–2].

Для получения низкомолекулярных полимеров на основе полидиеновых каучуков используют метод жидкофазной термоокислительной деструкции [3–4].

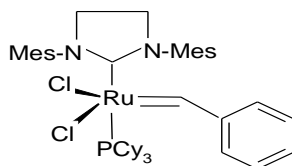
Бутадиен-нитрильные каучуки, в отличие от бутадиеновых, значительно хуже подвержены деструкции в силу своего строения. В одном из ранних патентов [5] с целью получения низкомолекулярных гидрированных каучуков предложен способ термоокислительной деструкции в растворе бутадиен-акрилонитрильных сополимеров при температуре 100–270⁰С. Для инициирования процесса использовался кислород или доноры кислорода, такие как пероксиды, нитриты и хлораты.

Деструкция высокомолекулярных БНК может быть проведена в растворе органических соединений под влиянием окислительно-восстановительных систем [6].

В патенте [7] приведены многочисленные примеры деструкции нитрильных полимеров с использованием катализаторов метатезиса в среде органического растворителя. Метатезис нитрильных каучуков можно осуществлять, применяя в качестве катализаторов бис (трициклогексилфосфил) бензилиден рутениумди хлорид и 1,3 – бис (2, 4, 6 – триметилфенил) – 2-имидазолиденилиден. С помощью катализаторов Grubbs (I) и Grubbs (II) получают гидрогенизированный нитрильный продукт с молекулярной массой 50×10^3 и полидисперсностью, равной 2,0.



Grubbs (I)



Grubbs (II)

Синтез методом термоокислительной деструкции низкомолекулярных бутадиен-нитрильных полимеров с регулируемой молекулярной массой и наличием функциональных групп, обладающих необходимым комплексом физико-химических характеристик, осуществляемых как на основе промышленных БНК, так и отходах производства является актуальной задачей. Это связано с расширением ассортимента материалов специального назначения, утилизацией отходов производства и поиском технологически простых и экономически целесообразных процессов получения.

Цель работы – изучение возможности переработки нитрильных каучуков и отходов производства путем термоокислительной деструкции с получением жидких низкомолекулярных полимеров для использования их в лакокрасочной промышленности, производстве герметиков, адгезивов, модификаторов битума и других областях.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны БНК марок СКН-18СНТ, СКН-26СМНТ и СКН-40КНТ, содержащие ингибиторы. Использовались также и некондиционные полимерные продукты, которые имеют отклонения от норм по физико-химическим показателям и растворимости в органических соединениях.

Термоокислительную деструкцию каучуков всех марок и отходов производства проводили в толуольном или ксилольном 10% масс. растворах полимеров, барботируя через них воздух со скоростью 18–20 мл/мин. В качестве радикального инициатора процесса деструкции использовали азодиизобутиронитрил (АИБН), предварительно перекристаллизованный по известной методике [8].

Для получения гомогенного раствора инициатора в толуоле или ксилоле смешивали АИБН в виде 10% масс. его содержания с 20%-ным N-метилпирролидоном при соотношениях 1:2 масс. ч. (1:3 по мол.) и нагревании до 35⁰С. Растворимость АИБН в присутствии N-метилпирролидона объясняется образованием аддукта при взаимодействии этих двух соединений за счет поляризованной СО-группы и акцепторной CN-группы [9].

Термоокислительную деструкцию осуществляли в трехгорлой термостатируемой колбе объемом 1000 мл, снабженной мешалкой с регулируемой скоростью вращения, обратным холодильником, термометром и системой подачи воздуха, контролируемой газовым счетчиком.

В колбу помещали 500 г. толуола или ксилола, затем добавляли 50 г. измельченного каучука. После этого проводили термостатирование при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$ или $80 \pm 2^\circ\text{C}$. После растворения полимера вводили раствор аддукта в расчете 0,5–0,8% масс. АИБН на массу каучука. Количество подаваемого в реактор инициатора варьировали в зависимости от глубины деструкции.

Процесс контролировали, отбирая пробы через каждые 2 часа, для определения характеристической вязкости $[\eta]$ в толуоле (ксилоле) при $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ с помощью вискозиметра Уббелюде, общепринятым методом [10].

Среднемассовые молекулярные массы M_w определяли на жидкостном хроматографе фирмы Waters методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Раствор полимера элюировали в тетрагидрофуране через колонки Styragel HR6 ($7,8 \times 300$ mm), μ -Styragel 10^4 A ($7,8 \times 300$ mm), Styragel HNW7 ($7,8 \times 300$ mm). Расчет молекулярно-массового распределения (ММР) проводили с помощью программного обеспечения Breeze 2.

Анализ на содержание гидроксильных групп проводили методом ацетилирования гидроксильных групп уксусным ангидридом в присутствии пиридина.

Массовую долю карбоксильных групп определяли титрованием спиртовым раствором гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания.

Содержание перекисных соединений определяли с использованием системы йодистый натрий – ледяная уксусная кислота [11].

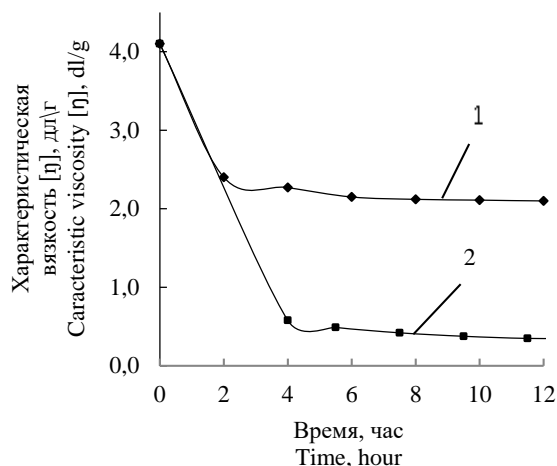


Рисунок 1. Зависимость величины $[\eta]$ от времени термодеструкции каучука SKN 18СНТ в толуоле: 1 – $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс.; 2 – $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс.

Figure 1. The dependence of the value $[\eta]$ on the time of thermal degradation of SKN-18 SNT in toluene: 1- $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0,5\%$ mass.; 2 – $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0,8\%$ mass.

Результаты и обсуждение

Установлено, что термоокислительная деструкция промышленных и некондиционных каучуков SKN-18СНТ и SKN-26СМНТ при проведении процесса в толуоле или ксилоле с использованием аддукта радикального инициатора АИБН с N-метилпирролидоном протекает в гомогенных условиях. Установлено, что каучук SKN-40КНТ в отличие от вышеуказанных полимеров характеризуется большим содержанием в макроцепи звеньев акрилонитрила, в используемых средах не растворим. Поэтому деструкция этого каучука не изучалась.

Важными факторами, оказывающими влияние на величину молекулярной массы (характеристической вязкости $[\eta]$) образующихся продуктов являются температура деструкции, содержание радикального инициатора, время процесса, величины молекулярной массы используемых полимеров.

При изучении деструкции промышленного каучука SKN-18 СНТ в толуоле рассмотрено влияние температуры и содержания инициатора АИБН на величину $[\eta]$ образующихся продуктов деструкции в зависимости от времени проведения процесса.

Исследования показали (рисунок 1, кривая 1), что при использовании полимера с $[\eta] = 4,0$ дл/г при 70°C наблюдается уменьшение величины характеристической вязкости, которая при достижении определённых значений практически не изменяется от времени.

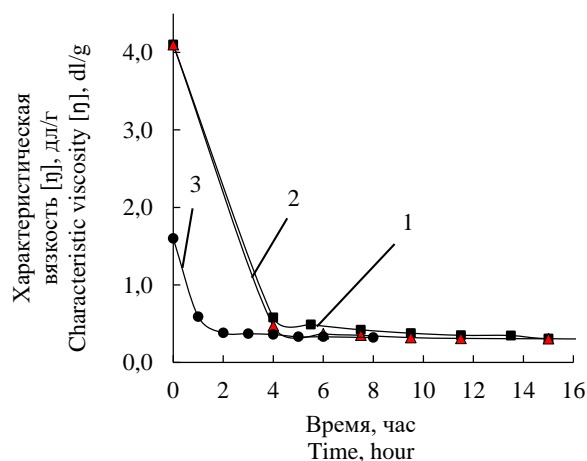


Рисунок 2. Зависимость величины $[\eta]$ от времени термодеструкции каучука SKN 18СНТ в толуоле (1), и ксилоле (2) и некондиционного полимера (3) в толуоле при $T = 80^\circ\text{C}$ с $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс.

Figure 2. The dependence of the value $[\eta]$ on the time of thermal degradation of SKN-18 SNT in toluene (1), and xylene (2) and substandard polymer (3) in toluene $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0,8\%$ mass.

При этом продукты деструкции не являются низкомолекулярными. Поскольку у каучука SKN-18СНТ имеет место незначительное снижение величины $[\eta]$ в случае деструкции при 70 °С, то с учетом этих результатов изучена деструкция каучука при 80 °С с более высоким содержанием АИБН.

Результаты (рисунок 1, кривая 2) свидетельствуют, что повышение температуры и концентрации АИБН приводит к получению низкомолекулярных продуктов с $[\eta] = 0,40\text{--}0,50$ дл/г. Это соответствует интервалу $M_w = 30\text{--}40 \times 10^3$, определенных методом ГПХ. Однако в этом случае процесс протекает с меньшей скоростью, о чем говорит время деструкции, при достижении которого происходит образование низкомолекулярных продуктов.

Учитывая, что для промышленного производства важное значение имеют свойства растворителя, проведено сравнение деструкции в одинаковых условиях с использованием толуола и ксилола при 80 °С и $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс. На основании полученных результатов (рисунок 2, кривые 1, 2) можно сделать заключение, что на процесс термоокислительной деструкции с получением низкомолекулярных полимеров с $[\eta] = 0,50$ дл/г ($M_w = 40 \times 10^3$) не оказывает влияние тип растворителя и время деструкции.

Изучение термоокислительной деструкции каучука SKN-18 СНТ (некондиционного), не отвечающего необходимым показателям жёсткости по Дефо показало (рисунок 2, кривая 3), что характер изменения величины $[\eta]$ от времени аналогичен деструкции промышленных полимеров, отвечающих техническим условиям. При этом значение $[\eta]$ всех низкомолекулярных полимеров в интервале 0,30–0,50 дл/г ($M_w = 20\text{--}40 \times 10^3$) продуктов деструкции практически мало отличаются по величине характеристической вязкости от продуктов деструкции, полученных на основе товарных образцов.

Сравнение деструкции промышленных каучуков SKN-18СНТ с $[\eta] = 4,00$ дл/г и SKN-26 СМНТ с $[\eta] = 2,00$ дл/г, различающихся по содержанию звеньев акрилонитрила показало (рисунок 3), что даже в случае использования продукта SKN-26СНТ с меньшей величиной $[\eta]$, процесс его термоокислительной деструкции протекает с образованием более высокомолекулярных соединений.

Уменьшение величины $[\eta]$ от времени происходит менее интенсивно. Это свидетельствует о том, что процесс термоокислительной деструкции зависит от содержания в макроцепи звеньев акрилонитрила. Увеличение содержания звеньев акрилонитрила обуславливает получение продуктов с более высокими значениями $[\eta]$.

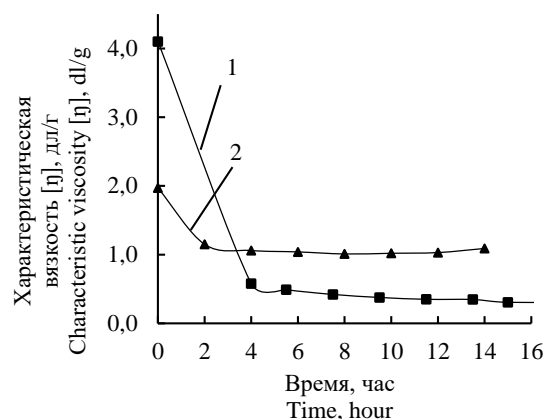


Рисунок 3. Зависимость величины $[\eta]$ продуктов деструкции каучуков SKN-18СНТ (1) и SKN-26СМНТ (2) от времени. ($T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс., 10% раствор в ксилоле)

Figure 3. The dependence of the value $[\eta]$ products of destruction of rubbers SKN-18 SNT (1) and SKN-26 SMNT (2) on time. ($T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0,8\%$ mass., 10% solution in xylene)

Проведение деструкции некондиционного каучука SKN-26СНТ, характеризующегося высокой жёсткостью по Дефо (более 9000), возможно при увеличении в системе АИБН до 1,1% масс. В этом случае полимер в толуоле за 8 часов и $T = 80^\circ\text{C}$ деструктируется. Однако, образующиеся продукты имеют достаточно высокую величину $[\eta] = 0,85$ дл/г ($M_w = 80 \times 10^3$). Дальнейшее нагревание при $T = 80^\circ\text{C}$ способствует деструкции, позволяющей после 20 часов проведения процесса получать низкомолекулярный полимер с $[\eta] = 0,18$ дл/г ($M_w = 10 \times 10^3$). Эти данные указывают, что описанным выше способом можно деструктировать нерастворимые жесткие бутадиен-нитрильные каучуки, определяя нужную концентрацию АИБН и температуру.

Установление механизма термоокислительной деструкции полимеров, как известно [2], основано на данных детального изучения окисления углеводородов. С учетом этого можно предположить, что термоокисление БНК, наряду с другими диеновыми каучуками протекает по аналогичной схеме. На стадии инициирования происходит образование радикалов и макрорадикалов. Учитывая, что в исследованиях применен широко используемый инициатор АИБН, то при термовоздействии образуются радикалы $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot(\text{CN})$. В присутствии кислорода воздуха возможно образование пероксидных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CN})-\text{OO}\cdot$, которые при взаимодействии с полимером инициируют термоокислительную деструкцию с образованием гидропероксидов $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CN})-\text{OOH}$ и полимерных радикалов. Следует учитывать, что

гидропероксиды не стабильны, и могут распадаться на радикалы типа RO^* , ROO^* , R^* и OH^* . Такие радикалы также могут взаимодействовать с макроцепью, отрывая Н-атом, что приводит к получению макрорадикалов CH^* .

В дальнейшем развитие цепи протекает аналогично: образовавшиеся макрорадикалы взаимодействуют с O_2 с получением пероксидного радикала, который, взаимодействуя с макроцепью, приводит к образованию гидропероксида и полимерного радикала.

Гидропероксидные группы в свою очередь могут реагировать с полимером и как в случае низкомолекулярных пероксидов, при нагревании способны распадаться. Такое развитие цепи с образованием многочисленных радикалов различного строения способствует автокаталитическому характеру процесса.

В результате этого возрастает скорость термоокисления и образуются низкомолекулярные продукты с кислородсодержащими функциональными группами.

Обрыв цепи при термоокислительной деструкции может протекать по механизму рекомбинации и диспропорционирования. При этом могут быть получены растворимые и нерастворимые продукты. В условиях деструкции каучуков СКН-18 и СКН-26 получены полностью растворимые полимеры.

В результате термоокислительной деструкции у нитрильных низкомолекулярных полимеров 0,30–0,50 дЛ/г ($M_w = 20-40 \times 10^3$) по данным ИК-спектроскопии и химического анализа образуются кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные и перекисные (таблица 1).

Таблица 1.

Образование функциональных групп в процессе термоокислительной деструкции каучука СКН 18

Table 1.

Formation of functional groups in the process of thermoxidative destruction of rubber SKN-18

Время деструкции, час Destruction duration, hour	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дЛ/г Characteristic viscosity $[\eta]$, dl/g	Гидроксильные группы, % hydroxyl groups, %	Карбоксильные группы, % carboxyl groups, %	Перекисные группы, % Peroxide groups, %
0	4,10	–	–	–
4	0,46	2,28	0,46	0,09
6	0,37	2,00	0,42	0,20
7,5	0,34	2,11	0,48	0,30
10	0,31	2,00	0,45	0,12
12	0,33	1,89	0,43	0,17
15,5	0,32	1,93	0,46	0,24

Заключение

Изучение термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильных каучуков марок СКН-18СНТ, СКН-26СМНТ в ароматических растворителях под действием кислорода воздуха в присутствии аддукта азодиизобутиронитрила

с N-метилпирролидоном позволяют получать низкомолекулярные полимеры с молекулярной массой $M_w = 20-40 \times 10^3$.

Установлено, что продукты термоокислительной деструкции содержат функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные и перекисные.

Литература

- 1 Черная А.Н., Никулин С.С. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции C_9 малеиновой кислотой и ее применение для защитной обработки древесины. // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 4. С. 28–33.
- 2 Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки. Воронеж: ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", 2014. 218 с.
- 3 Лоншакова Т.И., Черных К.А., Утилин И.В. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков молекулярным кислородом в растворе, инициированная оксидантами полимеров // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5. № 2. С. 63–67.
- 4 Тихомиров С.Г., Семенов М.Е., Хаустов И.А., Битюков В.К. и др. Контроль и прогнозирование параметров качества полимеров в процессе их деструкции в растворе // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 466–472.
- 5 Pat. № US 2009076227 A1, US, C08C19/02. Process for the metathetic degradation of nitrile rubber / Obrecht W., Muller Ju.M., Nuyken O. Publ. 19.03.2009.
- 6 Pat. № US 20120329941 A1, US, C08C19/08. Metathesis of nitrile rubbers in the presence of transition metal catalysts / Ong C., Mueller Ju.M., Soddemann M., Koenig T. Publ. 27.12.2012.

- 7 Pat. № US 8609782 B2, US, B01J31/22. Process for degrading nitrile rubbers in the presence of catalysts having an increased activity / Obrecht W., Ong C., Miller J.M., Nuyken O. Publ. 17.12.2013.
- 8 Шехавцова Т.Н., Г.В. Шаталов, А.С. Шестаков, В.Н. Папков Термоокислительная деструкция как способ получения низкомолекулярных полидиеновых полимеров // Каучук и резина. 2018. Т.77. № 6.
- 9 Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В., Шестаков А.С., Папков В.Н. и др. Получение низкомолекулярных функционализированных полимеров термоокислительной деструкцией стереорегулярного полибутадиена // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т.18. № 3. С. 414–421.
- 10 Карасева С.Я., Жабина А.А. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 2015.
- 11 Sokolova M.D., Fedorova A.F., Davydova M.L. Influence of 6PPD Stabilizer on Climatic Stability of Rubbers Based on Butadiene-Nitrile and Epichlorohydrin Rubbers // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2019. V. 945. P. 433-437. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.433
- 12 Davydova M.L., Fedorova A.F. Research changes in the properties of butadiene-nitrile rubber under various aging conditions // Journal of Elastomers & Plastics. 2021. P. 00952443211029036. doi: 10.1177/00952443211029036
- 13 Wang X., Chen D., Zhong W., Zhang L. et al. Experimental and theoretical evaluations of the interfacial interaction between carbon nanotubes and carboxylated butadiene nitrile rubber: Mechanical and damping properties // Materials & Design. 2020. V. 186. P. 108318. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108318
- 14 Shadrinov N.V., Borisova A.A. Thermophysical and Dynamic Properties of Nitrile Butadiene Rubber Filled with Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. V. 12. №. 4. P. 1112-1119. doi: 10.1134/S2075113321040389
- 15 Bochkarev E.S., Vostrikov D.S., Tuzhikov O.O. Ozone Resistance of Vulcanizates Based on XNB Rubber // Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2021. V. 410. P. 686-691. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.410.686
- 16 Fedorova A.F., Davydova M.L., Sokolova M.D., Pavlova V.V. The Effect of Phenolic Antioxidants on the Nominal Tensile Strength of Nitrile Butadiene Rubbers during Full-Scale Exposure // Polymer Science, Series D. 2021. V. 14. №. 2. P. 312-317. doi: 10.1134/S1995421221020064
- 17 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 // Russian Chemical Reviews. 2017. V. 86. №. 6. P. 510.
- 18 Yan H., Li H., Li W., Fan X. et al. Probing the Damping Property of Three-Dimensional Graphene Aerogels in Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber/Polyurethane Blend // Polymer Engineering & Science. 2020. V. 60. №. 1. P. 61-70. doi: 10.1002/pen.25259
- 19 Zuleta E.C., Baena L., Rios L.A., Calderón J.A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2012. V. 23. №. 12. P. 2159-2175.
- 20 Wei X., Wu H.L., Zhang L.W., Zhang S.Y. et al. Failure Analysis of Nitrile Rubber O-Rings Static Sealing for Packaging Barrel // Journal of Failure Analysis and Prevention. 2018. V. 18. №. 3. P. 628-634. doi: 10.1007/s11668-018-0451-3

References

- 1 Chernaya A.N., Nikulin S.S. Modification of petroleum polymer resin from the C9 fraction with maleic acid and its use for the protective treatment of wood. Chemical industry today. 2009. no. 4. pp. 28–33. (in Russian).
- 2 Papkov V.N., Gusev Yu.K., Rivin E.M., Blinov E.V. Butadiene-nitrile rubbers. Voronezh, FGBOU VPO "Voronezh State University of Engineering Technologies", 2014. 218 p. (in Russian).
- 3 Lonshakova T.I., Chernykh K.A., Utilin I.V. Thermal-oxidative destruction of diene rubbers by molecular oxygen in solution initiated by polymer oxides. Chemistry and Computer Modeling. Butler messages. 2004. vol. 5. no. 2. pp. 63–67. (in Russian).
- 4 Tikhomirov S.G., Semenov M.E., Khaustov I.A., Bitjukov V.K. et al. Control and prediction of quality parameters of polymers in the process of their destruction in solution. Theoretical foundations of chemical technology. 2018. vol. 52. no. 4. pp. 466–472. (in Russian).
- 5 Obrecht W., Muller Ju.M., Nuyken O. Process for the metathetic degradation of nitrile rubber. Patent US, no. US 2009076227 A1, 2009.
- 6 Ong C., Mueller Ju.M., Soddemann M., Koenig T. Metathesis of nitrile rubbers in the presence of transition metal catalysts. Patent US, no. US 20120329941 A1, 2012.
- 7 Obrecht W., Ong C., Miller J.M., Nuyken O. Process for degrading nitrile rubbers in the presence of catalysts having an increased activity. Patent US, no. US 8609782 B2, 2013.
- 8 Shekhavtsova T.N., Shatalov G.V., Shestakov A.S., Papkov V.N. Thermal-oxidative destruction as a method for obtaining low-molecular polydiene polymers. Rubber and rubber. 2018. vol. 77. no. 6. (in Russian).
- 9 Shekhavtsova T.N., Shatalov G.V., Shestakov A.S., Papkov V.N. Obtaining low molecular weight functionalized polymers by thermooxidative degradation of stereoregular polybutadiene. Condensed media and interfacial boundaries. 2016. vol. 18. no. 3. pp. 414–421. (in Russian).
- 10 Karaseva S.Ya., Zhabina A.A. Chemistry and technology of macromolecular compounds. 2015. (in Russian).
- 11 Sokolova M.D., Fedorova A.F., Davydova M.L. Influence of 6PPD Stabilizer on Climatic Stability of Rubbers Based on Butadiene-Nitrile and Epichlorohydrin Rubbers. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2019. vol. 945. pp. 433-437. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.433
- 12 Davydova M.L., Fedorova A.F. Research changes in the properties of butadiene-nitrile rubber under various aging conditions. Journal of Elastomers & Plastics. 2021. pp. 00952443211029036. doi: 10.1177/00952443211029036
- 13 Wang X., Chen D., Zhong W., Zhang L. et al. Experimental and theoretical evaluations of the interfacial interaction between carbon nanotubes and carboxylated butadiene nitrile rubber: Mechanical and damping properties. Materials & Design. 2020. vol. 186. pp. 108318. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108318

14 Shadrinov N.V., Borisova A.A. Thermophysical and Dynamic Properties of Nitrile Butadiene Rubber Filled with Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. vol. 12. no. 4. pp. 1112-1119. doi: 10.1134/S2075113321040389

15 Bochkarev E.S., Vostrikov D.S., Tuzhikov O.O. Ozone Resistance of Vulcanizates Based on XNB Rubber. *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2021. vol. 410. pp. 686-691. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.410.686

16 Fedorova A.F., Davydova M.L., Sokolova M.D., Pavlova V.V. The Effect of Phenolic Antioxidants on the Nominal Tensile Strength of Nitrile Butadiene Rubbers during Full-Scale Exposure. *Polymer Science, Series D*. 2021. vol. 14. no. 2. pp. 312-317. doi: 10.1134/S1995421221020064

17 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. *Russian Chemical Reviews*. 2017. vol. 86. no. 6. pp. 510.


18 Yan H., Li H., Li W., Fan X. et al. Probing the Damping Property of Three-Dimensional Graphene Aerogels in Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber/Polyurethane Blend. *Polymer Engineering & Science*. 2020. vol. 60. no. 1. pp. 61-70. doi: 10.1002/pen.25259

19 Zuleta E.C., Baena L., Rios L.A., Calderón J.A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012. vol. 23. no. 12. pp. 2159-2175.


20 Wei X., Wu H.L., Zhang L.W., Zhang S.Y. et al. Failure Analysis of Nitrile Rubber O-Rings Static Sealing for Packaging Barrel. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2018. vol. 18. no. 3. pp. 628-634. doi: 10.1007/s11668-018-0451-3

Сведения об авторах


Татьяна Н. Шехавцова заведующий аналитическим сектором, Аналитические исследования полимеров и ингредиентов, Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева, Менделеева 3б, Воронеж, 394014, Россия, rabotaxim@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-4232-5132>


Геннадий В. Шаталов д.х.н., профессор, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, chemvsu@yandex.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-1865-4032>

Валерий Н. Папков к.т.н., заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией эмульсионной полимеризации, Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева, Менделеева 3б, Воронеж, 394014, Россия, vfniisk@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9804-9846>

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, 394036, Россия, karolga@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2360-5892>

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


Tatiana N. Shehavgtsova head of the analytical sector, Analytical studies of polymers and ingredients, Voronezh Department of S.V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, Lebedeva sq. 3 b, Voronezh, 394014 Russia, rabotaxim@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-4232-5132>


Gennady V Shatalov Dr. Sci. (Chem.), professor, industrial ecology, equipment for chemical and petrochemical plants department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, chemvsu@yandex.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-1865-4032>

Valery N Papkov Cand. Sci. (Engin.), head of laboratory of emulsion polymerization, Voronezh Department of S.V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, Lebedeva sq. 3b, Voronezh, 394014 Russia, vfniisk@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9804-9846>

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/0000-0002-2360-5892>

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 22/10/2021	После редакции 12/11/2021	Принята в печать 30/11/2021
Received 22/10/2021	Accepted in revised 12/11/2021	Accepted 30/11/2021