

Квантово-химическое моделирование реакций иницирования серной вулканизации изопренового каучука

Михаил Е. Соловьёв ¹	me_s@mail.ru	 0000-0002-8840-248X
Валерий В. Власов ¹	vlasovvv@ystu.ru	 0000-0003-1057-8167
Анна С. Пушница ^{1,2}	apushnitsa@inbox.ru	 0000-0003-4417-4371
Ольга В. Карманова ³	karolga@mail.ru	 0000-0002-2360-5892

¹ Ярославский государственный технический университет, пр-т Московский, 88, г. Ярославль, 150023, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет, Малая Пироговская, д. 1, стр. 5, г. Москва, 119435, Россия

³ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. Квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** проведены расчеты термодинамических функций и изменения полной электронной энергии при реакциях иницирования серной вулканизации изопренового каучука с использованием ускорителя N – циклогексил – 2 бензтиазолилсульфенамида в присутствии кислорода воздуха. Так как сера, в процессе вулканизации резиновых смесей, находится в большем количестве в растворенном состоянии, в отличие от кислорода, сделан вывод, что в присутствии серы будет происходить образование действительного агента вулканизации (ДАВ), а окисление будет происходить в меньшей степени. При сравнении значений энергии реакций с присоединением молекулы S₈ установлено, что сера в реакциях акцептирования радикалов ускорителя является более активным акцептором чем кислород в аналогичных реакциях. Проанализировано влияние числа атомов серы на активность радикалов сульфидирующего комплекса, возникающих при акцептировании серой радикалов, образующихся при распаде ускорителя. Установлено, что наиболее активными являются циклогексильные радикалы ускорителя, однако в последующих реакциях ДАВ с каучуком более активными являются радикалы ДАВ, полученные с участием бензтиазолильных фрагментов. Исследование влияния числа атомов на энергии реакций образования персульфидрильных подвесок показывает, что с наибольшей вероятностью первичные подвески будут содержать 8 атомов серы, образующиеся в реакциях, протекающих с участием бирадикалов, образующихся при распаде восьмичленного кольца молекулы серы

Ключевые слова: вулканизация, квантово-химические расчеты, функционал плотности, каучук, моделирование реакций

Quantum-chemical modeling of reactions initiating sulfuric vulcanization of isoprene rubber

Mikhail E. Soloviev ¹	me_s@mail.ru	 0000-0002-8840-248X
Valeriy V. Vlasov ¹	vlasovvv@ystu.ru	 0000-0003-1057-8167
Anna S. Pushnitsa ^{1,2}	apushnitsa@inbox.ru	 0000-0003-4417-4371
Olga V. Karmanova ³	karolga@mail.ru	 0000-0002-2360-5892

¹ Yaroslavl State Technical University, Moskovsky Ave., 88, Yaroslavl, 1509999, Russia

² MIREA - Russian Technological University, Malaya Pirogovskaya, 1, p. 5, Moscow, 119435, Russia

³ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. The quantum-chemical method of the density functional DFT B3LYP / 6-311G ** have been used for calculation of thermodynamic functions and changes in the total electronic energy during the initiation of sulfur vulcanization of isoprene rubber using the N - cyclohexyl - 2 benzthiazolyl sulfenamide accelerator in the presence of atmospheric oxygen. Since sulfur, in the process of vulcanization of rubber compounds, is in a larger amount in a dissolved state, unlike oxygen, it is concluded that in the presence of sulfur, the formation of a valid vulcanization agent (DAV) will occur, and oxidation will occur to a lesser extent. When comparing the values of the reaction energy with the addition of the S₈ molecule, it was found that sulfur in the accelerator radical acceptance reactions is a more active acceptor than oxygen in similar reactions. The effect of the number of sulfur atoms on the activity of the radicals of the sulfidating complex arising upon the acceptance of sulfur by the radicals formed during the decay of the accelerator is analyzed. It was found that the cyclohexyl radicals of the accelerator are the most active, however, in subsequent reactions of DAV with rubber, the radicals of DAV obtained with the participation of benzthiazolyl fragments are more active. The study of the effect of the number of atoms on the energies of the reactions of the formation of persulfhydryl suspensions shows that the primary suspensions are most likely to contain 8 sulfur atoms formed in reactions involving biradicals formed during the decay of the eight-membered ring of a sulfur molecule

Keywords: vulcanization, quantum chemical calculations, density functional, rubber, reaction modeling

Введение

Моделирование кинетики вулканизации каучуков является важной стадией расчета режимов вулканизации резиновых изделий [1–10], без которого невозможно получение высококачественного изделия в условиях возрастающих требований к экономии энергоносителей.

Традиционный эмпирический подход к описанию кинетики вулканизации основан на формальном представлении процесса подходящим математическим выражением без учета реальных механизмов, протекающих при вулканизации химических реакций [11–12]. Основным недостатком данного подхода является невозможность

Для цитирования

Соловьёв М.Е., Власов В.В., Пушница А.С., Карманова О.В. Квантово-химическое моделирование реакций иницирования серной вулканизации изопренового каучука // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 2. С. 256–261. doi:10.20914/2310-1202-2022-2-256-261

For citation

Soloviev M.E., Vlasov V.V., Pushnitsa A.S., Karmanova O.V. Quantum-chemical modeling of reactions initiating sulfuric vulcanization of isoprene rubber. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 2. pp. 256–261. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-2-256-261

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

непротиворечиво связать параметры кинетического уравнения с составом резин, что ограничивает его область применимости лишь конкретным составом, для которого была проведена идентификация параметров математической модели.

Ранее был предложен подход [13], в котором система дифференциальных уравнений химической кинетики выводилась на основании известных представлений о механизме серной вулканизации ненасыщенных каучуков. Такой подход открывает возможность проводить не только оптимизацию температурно-временного режима вулканизации, но также и оптимизацию состава резиновой смеси, чем достигаются наилучшие возможности получения резиновых изделий самого высокого качества.

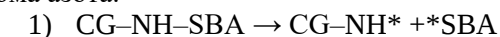
Вместе с тем, хотя общая схема реакций серной вулканизации достаточно хорошо известна, при выборе конкретной кинетической модели возникает проблема, связанная с тем, что число реакций, протекающих при вулканизации, чрезвычайно велико. В этой связи затруднительно выбрать приближенный вариант кинетической схемы, который бы при умеренных затратах на компьютерные ресурсы позволял бы моделировать необходимые детали процесса. Кроме того, из-за трудностей экспериментального исследования химических реакций в реальных резиновых смесях, многие реакции, предложенные различными авторами, являются экспериментально не доказанными и, часто, даже гипотетическими. В этой связи представляется актуальным проведение квантово-химических расчетов с целью уточнения механизма и возможностей реакций, включенных в кинетическую схему вулканизации.

Результаты

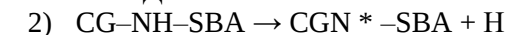
В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** термодинамических функций и изменения энергии при реакциях, протекающих при распаде ускорителя N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамида (в дальнейшем обозначаемого как CG-NH-SBA), взаимодействия образующихся радикалов с серой и кислородом воздуха и последующими взаимодействиями образующихся продуктов с каучуком (образование персульфгидрильных подвесок). Данные стадии относятся к иницированию вулканизации, протекают во время так называемого индукционного периода и в теоретическом отношении являются наименее изученными.

Первым этапом иницирования является распад ускорителя на радикалы, который может протекать по двум направлениям. Первое направление связано с образованием бензтиазолильного и циклогексильного радикалов,

Второе направление связано с отрывом водорода от атома азота.



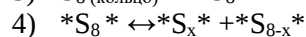
$$\Delta E = 251 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta E = 387 \text{ кДж/моль}$$

Сравнение энергий этих реакций показывает, что наиболее вероятной является реакция распада на два радикала, что подтверждается направлением реакции, наблюдающимся на практике.

Следующим этапом иницирования является распад молекулы серы, который происходит при температурах выше 114 °С. При этом может происходить просто распад кольца, а также распад образующегося бирадикала и взаимодействие бирадикалов друг с другом с образованием цепочек различной длины.



Расчет изменения энергии реакции распада колец с различным числом атомов показывает, что наибольшей энергии требует распад восьмичленного кольца. Это коррелирует с тем фактом, что в природе сера встречается в виде восьмичленных колец. Остальные кольца имеют меньшую энергию, поэтому при их образовании они с большей вероятностью будут распадаться с образованием бирадикалов.

Распад серы на бирадикалы является стадией иницирования только в случае вулканизации чистой серой. Поэтому реально иницированием является взаимодействие радикальных фрагментов ускорителя с серой, по реакции (5) и (6) с образованием действительного агента вулканизации.



На рисунке 1 приведены энергии реакции взаимодействия бирадикала серы с сульфенамидным фрагментом распада ускорителя.

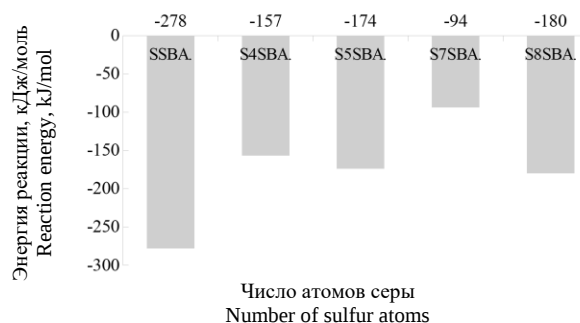
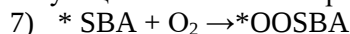


Рисунок 1. Энергия реакции образования действительного агента вулканизации для фрагментов с различным числом атомов серы

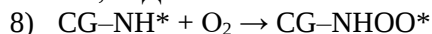
Figure 1. Reaction energy of formation of the valid vulcanization agent for fragments with various numbers of sulfur atoms

Как видно из рисунка, в зависимости числа атомов серы энергия этой реакции различается, причем наибольшими по абсолютной величине являются изменения энергии для фрагментов с небольшим числом атомов серы, которые, в соответствии с полученными данными, являются наиболее активными. Аналогичные данные были вычислены для реакции взаимодействия серы с циклогексильным радикалом. В этом случае наиболее активным является фрагмент, включающий три атома серы. Для фрагментов с другим числом атомов серы энергия реакции не столь существенно изменяется по сравнению ее значениями в реакции с бензсульфенамидным радикалом. В среднем изменение энергии реакции (6) больше чем реакции (5), что свидетельствует о том, что циклогексильные радикалы являются более активными по сравнению с бензтиазолильными.

В каучуке помимо серы растворен кислород, который является акцептором радикалов. Поэтому целесообразно сравнить энергии реакций взаимодействия рассмотренных радикалов с серой и с кислородом. В присутствии кислорода радикалы должны образовать следующие фрагменты по реакциям (7), (8), для которых вычислены соответствующие изменения энергии.



$$\Delta E = -45,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta E = -33,4 \text{ кДж/моль}$$

В присутствии молекулярной серы будут протекать аналогичные реакции.



$$\Delta E = -55 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta E = -87 \text{ кДж/моль}$$

Если сравнить энергии реакций с присоединением молекулы S_8 , то можно сделать вывод, что сера в реакциях акцептирования радикалов ускорителя (9), (10) является более активным акцептором чем кислород в аналогичных реакциях (7), (8). Кроме того, сера находится в большем количестве в растворенном состоянии по сравнению с растворимостью кислорода. Поэтому в присутствии серы будет происходить образование действительного агента вулканизации (ДАВ), а окисление будет происходить в меньшей степени.

После того как образовался ДАВ, он взаимодействует с каучуком по реакциям (11), (12). Вычисленные значения изменения энергий этих реакций приведены на рисунках 2, 3 (в качестве модели звена изопренового каучука рассматривалась молекула метилгексена).

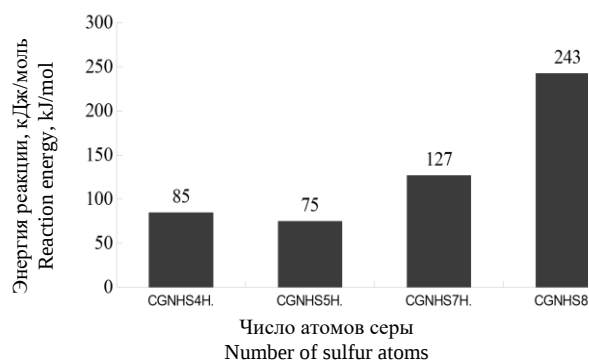
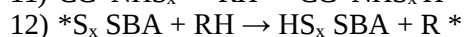
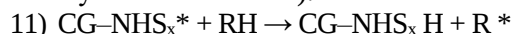


Рисунок 2. Изменение энергии реакций передачи цепи на каучук для циклогексильного фрагмента ускорителя
Figure 2. Change in the energy of transfer reactions chains on rubber for the cyclohexyl moiety accelerator

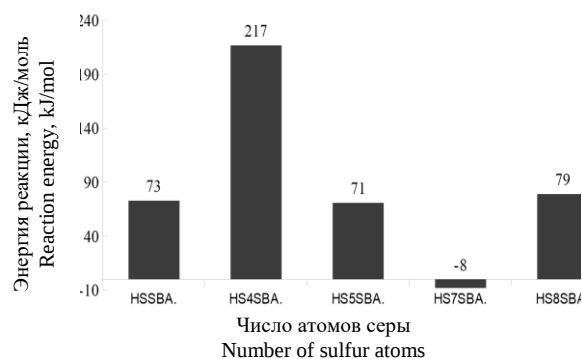
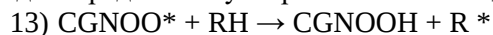


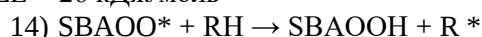
Рисунок 3. Изменение энергии реакций передачи цепи на каучук для бензтиазолильного фрагмента ускорителя
Figure 3. Change in the energy of transfer reactions chains on rubber for the benzthiazolyl moiety accelerator

Из полученных данных видно, что наиболее активными являются фрагменты ДАВ вида $HS_7 SBA$, для которых наблюдается отрицательные значения энергии реакции. В целом ДАВ на основе сульфенамидных фрагментов более активны по сравнению с циклогексильными фрагментами, поскольку в среднем для них наблюдаются меньшие значения энергий реакций.

Аналогичные реакции взаимодействия пероксидных радикалов ускорителя имеют вид



$$\Delta E = 26 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta E = 33 \text{ кДж/моль}$$

Как видно, они также могут дегидрировать углеводород каучука, и приводить к продолжению цепей окисления / вулканизации.



$$\Delta E = -62 \text{ кДж/моль}$$



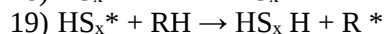
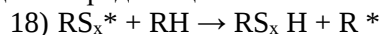
$$\Delta E = -5 \text{ кДж/моль}$$

Радикалы каучука будут взаимодействовать с серой с образованием сульфгидрильных подвесок.



$$\Delta E = 70 \text{ кДж/моль}$$

Данные радикалы могут участвовать в реакциях передачи цепи.



На рисунках 4 и 5 приведены энергии реакций образования персульфгидрильных подвесок в зависимости от числа атомов серы.

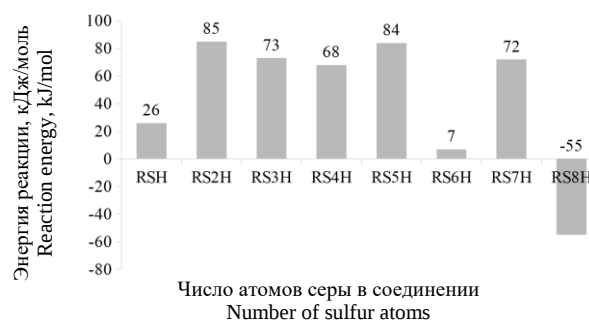


Рисунок 4. Энергия образования персульфгидрильных подвесок с разным числом атомов серы

Figure 4. Energy of formation of persulfhydryl suspensions with different numbers of sulfur atoms

Закключение

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты изменения полной электронной энергии в результате реакций, протекающих на стадии индукционного периода вулканизации: распада ускорителя на радикальные фрагменты, взаимодействия их с серой и последующего образования серосодержащих подвесок к молекулам каучука. Установлено, что с точки зрения активности в реакциях раскрытия восьмичленного серного кольца более активными являются

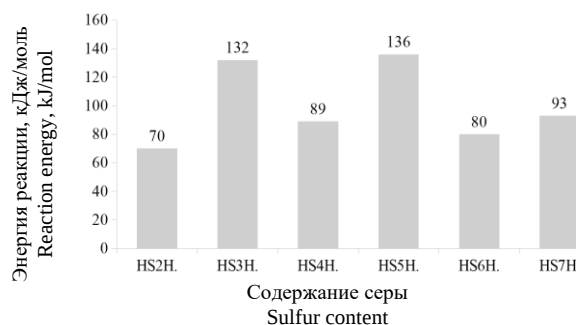


Рисунок 5. Энергия реакции (19) для радикалов с различным числом атомов серы

Figure 5. Energy of reaction (19) for radicals with different number of sulfur atoms

Как видно из рисунка 4, отрицательное значение энергии реакции для подвесок с числом атомов серы, равным 8, свидетельствует о том, что данный тип персульфгидрильных подвесок будет наиболее вероятным. Энергии реакций (19) в среднем превышают значения энергий реакций (18), из чего следует, что более активными в реакциях передачи цепи являются персульфгидрильные подвески каучука, а не сами сульфгидрильные радикалы.

циклогексильные радикалы ускорителя, однако в последующих реакциях ДАВ с каучуком более активными являются радикалы ДАВ, полученные с участием бензтиазолильных фрагментов. Исследование влияния числа атомов на энергии реакций образования персульфгидрильных подвесок показывает, что с наибольшей вероятностью первичные подвески будут содержать 8 атомов серы, образующиеся в реакциях, протекающих с участием бирадикалов, образующихся при распаде восьмичленного кольца молекулы серы.

Литература

- 1 Пороцкий В.Г., Савельев В.В. Гордеев В.К. Литвин-Седой Ю.З. Совершенствование методов и средств адаптации режимов вулканизации // Вопросы практической технологии изготовления шин. 2000. № 3. С. 45–57.
- 2 Ghoreishy M.H.R. Numerical simulation of the curing process of rubber articles // Computational Materials. 2009. P. 445–478.
- 3 Vafayan M., Ghoreishy M.H.R., Abedini H., Beheshty M.H. Development of an optimized thermal cure cycle for a complex-shape composite part using a coupled finite element/genetic algorithm technique // Iranian Polymer Journal. 2015. V. 24. №. 6. P. 459–469. doi: 10.1007/s13726-015-0337-0
- 4 Wang D., Dong Q., Jia Y. Mathematical modelling and numerical simulation of the non-isothermal in-mold vulcanization of natural rubber // Chinese Journal of Polymer Science. 2015. V. 33. №. 3. P. 395–403. doi: 10.1007/s10118-015-1594-2
- 5 Tikhomirov S., Karmanova O., Maslov A., Lintsova E. Software for Researching the Processes of Curing of Polymer Compositions Using Mathematical Modeling // International Conference for Information Systems and Design. Springer, Cham, 2021. P. 235–253. doi: 10.1007/978-3-030-95494-9_20
- 6 Коротких Н.И., Воскресенский А.М. Красовский В.Н. Моделирование вулканизации резинометаллических деталей для буровой техники // Каучук и резина. 2003. № 2. С. 14–16.
- 7 Соловьев М.Е., Власов В.В., Раухваргер А.Б. Моделирование серной вулканизации резиновых изделий на основе ненасыщенных каучуков // Математические методы в технике и технологиях-ММТТ. 2017. Т. 3. С. 81–85.
- 8 Kusma A., Janosik I. Optimalizacia vulkacie viacvrstvovych gumovych vyrobkov // Plasty u kouc. 1996. V. 33. № 5. P. 132–135.

- 9 Свердел М.И., Зимин А.В., Дзюра Е.А. Программно-методическое обеспечение проектирования режимов вулканизации пневматических шин // *Каучук и резина*. 2003. № 5. С. 17–22.
- 10 Кушнаренко Л.С., Воскресенский А.М., Красовский В.Н. Моделирование формовой вулканизации типового резинообувного изделия // *Каучук и резина*. 2001. № 1. С. 46.
- 11 Молчанов В.И., Карманова О.В., Тихомиров С.Г. и др. Моделирование кинетики неизотермической вулканизации массивных резиновых изделий // *Труды БГТУ*. 2014. № 4(168). С. 100–104.
- 12 Седов Д.В. О возможностях уточнения оптимума вулканизации автомобильных шин // *Каучук и резина*. 2000. № 2. С. 23.
- 13 Маркелов В.Г., Соловьев М.Е. Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий // *Известия вузов. сер. Химия и химическая технология*. 2007. Т. 50. № 4 С. 95–99.
- 14 Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems // *Rubber chemistry and technology*. 2017. V. 90. №. 1. P. 60-88. doi: 10.5254/rct.16.83758
- 15 Hansson C., Pontén A., Svedman C., Bergendorff O. Reaction profile in patch testing with allergens formed during vulcanization of rubber // *Contact Dermatitis*. 2014. V. 70. №. 5. P. 300-308. doi: 10.1111/cod.12168
- 16 Junkong P., Morimoto R., Miyaji K., Tohsan A. et al. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes // *RSC advances*. 2020. V. 10. №. 8. P. 4772-4785. doi: 10.1039/C9RA10358A
- 17 Dobrotă D. Vulcanization of rubber conveyor belts with metallic insertion using ultrasounds // *Procedia Engineering*. 2015. V. 100. P. 1160-1166. doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.479
- 18 Mostoni S., Milana P., Di Credico B., D'Arienzo M. et al. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process // *Catalysts*. 2019. V. 9. №. 8. P. 664. doi: 10.3390/catal9080664
- 19 Chen L., Jia Z., Tang Y., Wu L. et al. Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement // *Composites Science and Technology*. 2017. V. 144. P. 11-17. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.11.005
- 20 Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber // *Polymer*. 2014. V. 55. №. 24. P. 6426-6434. doi: 10.1016/j.polymer.2014.09.073

References

- 1 Porotsky V.G., Saveliev V.V., Gordeev V.K., Litvin-Sedoy Yu.Z. Improving the methods and means of adaptation of vulcanization modes. Issues of practical tire manufacturing technology. 2000. no. 3. pp. 45–57. (in Russian).
- 2 Ghoreishy M.H.R. Numerical simulation of the curing process of rubber articles. *Computational Materials*. 2009. pp. 445–478.
- 3 Vafayan M., Ghoreishy M.H.R., Abedini H., Beheshty M.H. Development of an optimized thermal cure cycle for a complex-shape composite part using a coupled finite element/genetic algorithm technique. *Iranian Polymer Journal*. 2015. vol. 24. no. 6. pp. 459–469. doi: 10.1007/s13726-015-0337-0
- 4 Wang D., Dong Q., Jia Y. Mathematical modelling and numerical simulation of the non-isothermal in-mold vulcanization of natural rubber. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. vol. 33. no. 3. pp. 395–403. doi: 10.1007/s10118-015-1594-2
- 5 Tikhomirov S., Karmanova O., Maslov A., Lintsova E. Software for Researching the Processes of Curing of Polymer Compositions Using Mathematical Modeling. *International Conference for Information Systems and Design*. Springer, Cham, 2021. pp. 235–253. doi: 10.1007/978-3-030-95494-9_20
- 6 Korotkikh N.I., Voskresensky A.M., Krasovsky V.N. Modeling of vulcanization of rubber-metal parts for drilling equipment. *Kauchuk i rezina*. 2003. no. 2. pp. 14–16. (in Russian).
- 7 Soloviev M.E., Vlasov V.V., Raukhvarger A.B. Modeling of sulfur vulcanization of rubber products based on unsaturated rubbers. *Mathematical methods in engineering and technologies-MMTT*. 2017. vol. 3. pp. 81–85. (in Russian).
- 8 Kucma A., Janosik I. Optimalizacia vulkacie viacvrstvovych gumovych vyrobkov. *Plasty u kouc*. 1996. vol. 33. no. 5. pp. 132–135. (in Russian).
- 9 Sverdel M.I., Zimin A.V., Dzyura E.A. Software and methodological support for the design of pneumatic tire vulcanization modes. *Kauchuk i rezina*. 2003. no. 5. pp. 17–22. (in Russian).
- 10 Kushnarenko L.S., Voskresensky A.M., Krasovsky V.N. Modeling of molded vulcanization of a typical rubber footwear product. *Kauchuk i rezina*. 2001. no. 1. pp. 46. (in Russian).
- 11 Molchanov V.I., Karmanova O.V., Tikhomirov S.G. Modeling of the kinetics of non-isothermal vulcanization of massive rubber products. *Proceedings of BSTU*. 2014. no. 4(168). pp. 100–104. (in Russian).
- 12 Sedov D.V. On the possibilities of refining the optimum vulcanization of car tires. *Kauchuk i rezina*. 2000. no. 2. pp. 23. (in Russian).
- 13 Markelov V.G., Soloviev M.E. Modeling the process of vulcanization of thick-walled rubber products. *Izvestiya vuzov. ser. Chemistry and chemical technology*. 2007. vol. 50. no. 4. pp. 95–99. (in Russian).
- 14 Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. *Rubber chemistry and technology*. 2017. vol. 90. no. 1. pp. 60-88. doi: 10.5254/rct.16.83758
- 15 Hansson C., Pontén A., Svedman C., Bergendorff O. Reaction profile in patch testing with allergens formed during vulcanization of rubber. *Contact Dermatitis*. 2014. vol. 70. no. 5. pp. 300-308. doi: 10.1111/cod.12168
- 16 Junkong P., Morimoto R., Miyaji K., Tohsan A. et al. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes. *RSC advances*. 2020. vol. 10. no. 8. pp. 4772-4785. doi: 10.1039/C9RA10358A
- 17 Dobrotă D. Vulcanization of rubber conveyor belts with metallic insertion using ultrasounds. *Procedia Engineering*. 2015. vol. 100. pp. 1160-1166. doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.479
- 18 Mostoni S., Milana P., Di Credico B., D'Arienzo M. et al. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process. *Catalysts*. 2019. vol. 9. no. 8. pp. 664. doi: 10.3390/catal9080664
- 19 Chen L., Jia Z., Tang Y., Wu L. et al. Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement. *Composites Science and Technology*. 2017. vol. 144. pp. 11-17. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.11.005
- 20 Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*. 2014. vol. 55. no. 24. pp. 6426-6434. doi: 10.1016/j.polymer.2014.09.073

Сведения об авторах

Михаил Е. Соловьев д.ф.-м.н., профессор, кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, г. Ярославль, 150999, Россия, me_s@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8840-248X>

Валерий В. Власов к.т.н., доцент, кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, г. Ярославль, 150999, Россия, vlasovvv@ystu.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-1057-8167>

Анна С. Пушница инженер, кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, г. Ярославль, 150999, Россия, apushnitsa@inbox.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-4417-4371>

Ольга В. Карманова д.т.н., зав. кафедрой, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 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

Mikhail E. Soloviev Dr. Sci. (Phys.-Math.), chemical technology of biologically active substances and polymer composites department, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky Ave., 88, Yaroslavl, 1509999, Russia, me_s@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8840-248X>

Valeriy V. Vlasov Cand. Sci. (Engin.), associate professor, chemical technology of biologically active substances and polymer composites department, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky Ave., 88, Yaroslavl, 1509999, Russia, vlasovvv@ystu.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-1057-8167>

Anna S. Pushnitsa engineer, chemical technology of biologically active substances and polymer composites department, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky Ave., 88, Yaroslavl, 1509999, Russia, apushnitsa@inbox.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-4417-4371>

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 15/04/2022	После редакции 06/05/2022	Принята в печать 30/05/2022
Received 15/04/2022	Accepted in revised 06/05/2022	Accepted 30/05/2022