

СУХАРЕВА КСЕНИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГАЛОИДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ И
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО
УГЛЕВОДОРОДА**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук
Андрисян Юрий Оганесович

**Официальные
оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Крисюк Борис Эдуардович
ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики
термических превращений Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института проблем
химической физики Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Чалых Анатолий Евгеньевич
заведующий лабораторией структурно морфологических
исследований Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-
исследовательский институт эластомерных материалов и
изделий»

Защита диссертации состоится «10» октября 2018 г. в 12⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.039.01 в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской
академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

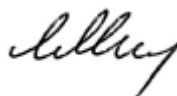
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38 и на веб-
сайте http://ibcp.chph.ras.ru/docs/diss_suhareva.pdf

Автореферат разослан « » 2018 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.039.01,

кандидат химических наук



Мазалецкая Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Анализ тенденций научно-технологического развития в области разработки и получения новых эластомерных материалов, обладающих сложным комплексом специфических свойств, показывает, что совершенствование способов химической модификации каучуков и резин на их основе является одним из перспективных направлений развития резиновой промышленности. На основе галогенсодержащих каучуков удается получать эластомерные материалы и композиты с широким комплексом новых специфических свойств: высокой адгезией, огне-, тепло-, бензо-, масло- и озоностойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и микроорганизмов, негорючестью, высокой прочностью, газонепроницаемостью и др.

Начало приоритетных исследований процессов галогенирования полимеров было положено работами, выполненными еще в 50-х – 60-х годах. Значительный вклад в развитие направления галоидной модификации эластомеров внесли работы таких учёных, как А.А. Берлин, К.С. Минскер, А.А. Донцов, Г.М. Ронкин, Ю.О. Андриасян и другие.

Анализ существующих в мировой практике производств, а также литературно-патентных исследований показал, что единственным в настоящее время используемым в промышленности способом получения галоидированных каучуков является жидкофазное галогенирование, а именно химическая модификация каучука в бензине газообразным галогеном, включающая в себя возможное изменение химической технологии за счёт варьирования температуры модификации, концентрации растворителей и их смесей, порядка подачи компонентов, количества стадий. Несмотря на усовершенствование технологии различными способами, промышленная технология получения хлорсодержащих каучуков по-прежнему представляет собой многостадийный процесс, не соответствующий современным требованиям по экологической безопасности производства. Приведенные примеры использования жидкофазных технологий галогенирования каучуков с помощью газообразных галоидирующих агентов и большое количество других сходных известных технических решений, характеризуются рядом общих недостатков, главные из которых следующие: применение в качестве галоидирующих агентов химически агрессивных соединений, многостадийность и длительность процесса. Недостатки, связанные с использованием агрессивных галоидирующих агентов, в значительной степени преодолеваются использованием технологии, основанной на твердофазной химической галоидной модификации, основанной на механохимическом инициировании каучука, совмещенного с галогенсодержащим реагентом в процессе их механической переработки на

смесительном оборудовании (резиносмеситель или двухшнековый смесительный экструдер).

Несмотря на то, что данный метод позволил значительно усовершенствовать технологию галоидирования эластомеров за счет сокращения количества стадий, ускорения процесса, а также повышения уровня технологической и экологической безопасности производства, ему свойственны некоторые недостатки: эффективное перемешивание вязкой массы эластомера требует больших энергозатрат и то, что данный способ ограничен по содержанию галогена в модифицируемых каучуках.

К настоящему времени в области исследования процессов галогенирования каучуков накоплен обширный опыт, однако задача разработки современного способа галогенирования осталась по-прежнему не решенной. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является разработка нового подхода в области механохимической галоидной модификации эластомеров, основанного на механохимическом иницировании процесса при воздействии давления набухания, возникающего при погружении эластомера в раствор галогенсодержащего модификатора. Данный подход позволяет разработать новую одностадийную технологию получения галогенсодержащих каучуков. В отличие от промышленной технологии галоидной модификации эластомеров и ее разновидностей, а также твердофазной механохимической галоидной модификации, согласно которым галоидированный полимер получают в твердом виде, технология механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода позволит получать галоидированный полимер в виде маловязкого раствора. Этот новый подход даст важное технологическое преимущество, поскольку полученный раствор может далее непосредственно быть использован в качестве защитных эластомерных покрытий, резиновых клеев и эластомерных составов для создания резинотканевых пневмоконструкций и других объектов, а также данный способ можно использовать для осуществления поверхностной механохимической галоидной модификации сшитых эластомерных композиционных материалов (резин) и изделий из них, тем самым придавая им комплекс новых специфических свойств.

Цель работы заключается в разработке научных основ механохимического галоидирования эластомеров и эластомерных композиционных материалов в процессе их набухания в растворе галогенсодержащего углеводорода.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. На примере бутилкаучука исследовать химические процессы, сопровождающие набухание эластомера в органическом растворителе (радикалообразование, изменение ММ и ММР, образование геля (пространственной сетки));

2. Изучить процесс механохимического галоидирования каучука в растворе галогенсодержащего углеводорода;

3. Установить влияние содержания галогена на структуру и свойства эластомерных композиционных материалов на основе хлорбутилкаучука (ХБК), включая вулканизационные, физико-механические, а также на устойчивость к озонной, термоокислительной деструкции и к воздействию агрессивных сред;

4. Установить закономерности галоидной модификации поверхности эластомерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) и осуществить поиск оптимальных условий проведения поверхностной модификации;

5. Отработать оптимальные условия вулканизации галоидмодифицированных эластомеров и изучить свойства полученных сшитых материалов.

Научная новизна. В работе предложен новый принцип механохимической галоидной модификации эластомеров, в основу которого положен способ инициирования химических процессов в условиях воздействия давления набухания.

С использованием метода гель-проникающей хроматографии установлено снижение молекулярной массы каучука в результате его механодеструкции на стадии набухания в органическом растворителе, а также влияние температуры на интенсификацию механодеструктивных процессов. На стадии набухания эластомера в органическом растворителе обнаружено образование макрорадикалов каучука, что является следствием механодеструктивных процессов, инициированных давлением набухания.

Осуществлена галоидная механохимическая модификация бутилкаучука в растворе хлорсодержащего модификатора и получены образцы хлорсодержащих бутилкаучуков с содержанием галогена в диапазоне от 3 до 14,6 мас.%. Проведен анализ зависимости между содержанием галогена в образцах ХБК и свойствами полученных эластомерных композиций на основе ХБК. Впервые осуществлена галоидная механохимическая модификация поверхности резин на основе БНК, где в качестве галоидмодифицирующего компонента использованы фторсодержащие предельные углеводороды.

Практическая значимость работы. Эластомерные композиции на основе растворов ХБК рекомендованы для применения в качестве защитных покрытий для резиновых изделий на основе диеновых каучуков, а также для создания резинотканевых материалов в

производстве пневмоконструкций. Предложен новый эффективный способ защиты эластомерных композиционных материалов на основе диеновых каучуков от озонного старения.

Разработан способ поверхностной галоидной модификации резин на основе БНК с помощью раствора фторсодержащего модификатора в трифтортрихлорэтаноле, в результате чего уменьшается износостойкость (на два порядка), коэффициент трения (на 50%), а также увеличивается прочность (на 40%) и твердость (на 10%).

По результатам диссертационной работы получены патенты: патент РФ № 2641273 от 16.01.2018 «Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода» и патент РФ № 2640768 от 11.01.2018 «Способ модификации поверхности эластомера». Результаты выполненных в работе теоретических и экспериментальных исследований апробированы ведущими отраслевыми научно-исследовательскими институтами: ОАО «НИИРП», ООО «ВНИИЭМИ», ФНПЦ «Прогресс», г. Омск и рекомендованы для применения в опытном и серийном производстве изделий на данных предприятиях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механохимические превращения бутилкаучука под воздействием давления набухания. Влияние температурного фактора на интенсификацию механодеструкционных процессов на стадии набухания эластомера в органическом растворителе;
2. Получение галоидсодержащих каучуков (образцов ХБК) методом набухания с возможностью варьирования содержания галогена в области концентраций от 3 до 15% с различными вулканизационными, физико-механическими и другими специфическими характеристиками;
3. Создание эластомерных композиций для защиты резин на основе диеновых каучуков от озонного старения и создание резиноканевых материалов с повышенной химической стойкостью, термоокислительной стойкостью, высокими физико-механическими показателями и пониженной газопроницаемостью;
4. Способы галоидной механохимической модификации поверхности резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с применением раствора фторсодержащего модификатора.

Личный вклад диссертанта состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при

непосредственном его участии в подготовке и поведении экспериментов. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, форумах.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих основных конференциях: 1. XXV-XXVII Международных симпозиумах «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, 2014, 2015, 2016), 2. XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2014), 3. XIV-XVI Ежегодных международных молодежных конференциях ИБХФ РАН-Вузы «Биохимическая физика» (Москва, 2014, 2015, 2016), 4. Конференции-конкурсе научных работ молодых учёных по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015), 5. Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение» (Пенза, 2015), 6. XX – XXII Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Московская область, 2015, 2016, 2017), 7. III International Young Researchers Conference «Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects» (Томск, 2016), 8. International Conference «Responsible Research and Innovation» (Томск, 2016), 9. Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (Курск, 2016), 10. Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2016), 11. Международных конференциях «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2016,2017), 12. XXIII - XXIV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, 2016, 2017), 13. VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), 14. International Conference on Industrial Engineering (Санкт-Петербург, 2017), 15. Международной конференции «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017), 16. III Всероссийском научном форуме «Наука будущего-наука молодых» (Нижний Новгород, 2017), 17. Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 48 печатных работ: 12 статей в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК, 2 патента и 34 публикации тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 35 рисунков и 34 таблицы. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения (выводов) и списка литературы, включающего 222 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её разработанности, определены цель и основные задачи исследования, показана теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе проведён анализ литературы, посвященной методам галоидной модификации эластомеров, а также подробно изучены литературные источники, в которых рассмотрено влияние явления давления набухания на различные химические процессы в полимерных системах (**рисунок 1**).

Проанализированы основные направления в области поверхностной химической модификации резинотехнических изделий. Рассмотрен опыт применения эластомерных композиционных материалов в качестве защитных покрытий и основы резиновых клеев, используемых для создания резинотканевых материалов.

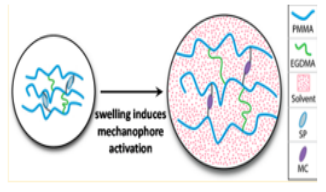
<p>Механохимическая модификация эластомеров (Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, 1978) (Тагер А.А. ВМС, Серия А, 1972)</p>	<p>Механодеструкция эластомеров происходит при воздействии сдвиговых нагрузок в резиносмесительном оборудовании или при воздействии давления набухания, возникающего при взаимодействии каучука с растворителем.</p>	
<p>Физическая сетка в эластомерах (Иржак В.И., ВМС, 1989) (Saalwächter K., Macromolecules, 2008)</p>	<p>Установлено наличие несшитых компонентов полимерной цепи каучуков, формируемых такими дефектами сетки, как зацепления.</p>	
<p>Активация механофоров (маркеров возникновения механических сил) в полимерных сетках при воздействии набухания при растворении (Corissa K. Lee, Macromolecules, 2014)</p>	<p>С помощью фотохромной реакции спиропиранов были качественно обнаружены механические напряжения, образующиеся во время набухания полиметилметакрилата в различных растворителях.</p>	
<p>ω-полимеризация (Праведников А.Н., Медведев С.С. Докл. АН СССР, 1956) (Кабанов В.А., Голубев В.Б. ВМС, Серия А, 2005)</p>	<p>Иницирование и развитие ω-полимеризации обусловлено образованием и авторазмножением активных макрорадикалов в результате механических разрывов сетки ω-полимера под действием давления набухания.</p>	

Рисунок 1. Обзор научных исследований в области изучения вопросов возникновения давления набухания в полимерных системах

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования.

Объектами исследования являлись бутилкаучук (БК-1675н), хлорбутилкаучук (ХБК-139), содержащий до 1,4 мас. % хлора. В качестве растворителей были применены толуол и нефрас (продукт перегонки нефти). Для проведения галоидной модификации использовался хлорсодержащий модификатор – хлорпарафин $C_{30}H_{38}Cl_{24}$ (ХП-1100). Вулканизирующая группа состоит из Хиолового эфира и Дитиофосфатного Квалакса (дитиофосфат цинка). В качестве резиновой подложки для изучения защитных свойств разработанного композиционного материала на основе ХБК применяли резину на основе натурального каучука (НК-SVR-3L), изготовленную по стандартной рецептуре в соответствии с ГОСТ Р 54557-2011. Для создания резинотканевых материалов использовали полиэфирные (лавсан), полиамидные (капрон) и хлопчатобумажные (кирза) текстильные материалы.

Для проведения галоидной модификации поверхности резин применяли резину на основе бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26). В качестве фторсодержащего растворителя использовали 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$), а в качестве фторсодержащего модификатора применяли фторпарафин $C_{25}H_{32}F_{20}$.

Методы исследования:

- Молекулярно-массовые характеристики эластомеров изучали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), установка Waters 2414 GPC (США) (растворитель-тетрагидрофуран, концентрация растворов 1 мг/мл);
- Определение содержания гель-фракции в эластомерах проводили с помощью золь-гель анализа (растворитель – толуол);
- Процесс радикалообразования изучали с применением метода ЭПР-спектроскопии (ЭПР спектрометр Bruker EMX (Германия)). Мощность СВЧ поля 20,450 мВт, частота 9,423 Гц, амплитуда модуляции поля 2 Гс, частота модуляции 100 кГц. Масса образцов БК ($0,1 \pm 0,001$) г, растворитель – толуол. Исследование макромолекулярной подвижности в эластомерах и эластомерных материалах проводили методом ЭПР (метод спинового зонда). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1), который вводили в образцы из паров при $(30 \pm 2)^\circ C$;
- Анализ содержания хлора в образцах проводили с помощью метода Шёнигера, основанного на сжигании каучука в колбе, наполненной кислородом, с последующим титрованием раствором азотнокислой ртути (II) в присутствии дифенилкарбазона или дифенилкарбазида;

- Структурные исследования полученных образцов ХБК проводили с помощью метода инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 (Германия) при $(22\pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $860\text{-}620\text{ см}^{-1}$ на пропускание;
- Определение вулканизационных характеристик и исследование кинетики вулканизации проводили на вибрационном реометре «Монсанто» (США);
- Исследование теплофизических характеристик образцов (энтальпии процесса вулканизации) проводили с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 214 NETZSH Polyma (Германия) в температурном диапазоне $30\text{-}200^\circ\text{C}$ при скорости сканирования 10 град/мин . Навеска образца составляла $(10\pm 0,1)\text{мг}$;
- Кинетику твердофазного окисления изучали при (150 ± 2) и $(180\pm 2)^\circ\text{C}$ на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН при давлении кислорода 300 мм рт. ст. Навеска образца составляла $(0,1\pm 0,001)\text{г}$;
- Испытания по определению физико-механических свойств проводили на универсальной испытательной машине DEVOTRANS (Турция) в соответствии с ГОСТ 270-75, тип образца I, скорость испытания 450 мм/мин ;
- Измерение твердости образцов проводили в соответствии с ГОСТ 263-75;
- Стойкость исследуемых резин к воздействию жидких агрессивных сред (толуол, нефрас, минеральное масло, азотная кислота) определяли в соответствии с ГОСТ 9.030-74;
- Скорость озонной деструкции образцов исследовали на релаксометре ИХФ-2 (Россия) в соответствии с ГОСТ 9.026-74 при концентрации озона $8,5\times 10^{-6}\text{ моль/л}$, температуре $(30\pm 2)^\circ\text{C}$ и деформации растяжения $30\text{-}130\%$;
- Измерение вязкости клеевых эластомерных композиций осуществляли в соответствии с ГОСТ 8420-74 при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ на вискозиметре ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм ;
- Определение массовой доли сухого остатка в клее проводили в соответствии с ГОСТ 2199-78;
- Определение прочности связи между слоями при расслоении, характеризующей клейкость клеевой композиции, проводили в соответствии с ГОСТ 6768-75;
- Определение сопротивления истиранию при скольжении и коэффициента трения испытуемой резины осуществляли в соответствии с ГОСТ 426-77.

Третья глава посвящена полученным результатам исследований и их обсуждению.

Первый раздел. Модификация несшитых эластомеров.

Первый раздел **третьей главы** посвящен изучению механохимических превращений каучука в результате его набухания в среде органического растворителя. В связи с тем, что одним из основных следствий механодеструктивных процессов является уменьшение молекулярной массы полимера, первым этапом исследования было изучение молекулярно-массовых характеристик бутилкаучука (БК) после механохимических превращений в результате его набухания при растворении в органическом растворителе (толуоле) при +25°C (298 K), +8°C (281 K), -12°C (261 K), -40°C (233 K), -60°C (213 K) (данные гель-проникающей хроматографии) и содержания гель-фракции (данные золь-гель анализа) (**рисунок 2-4**). Исходная среднемассовая молекулярная масса БК составляет 620000.

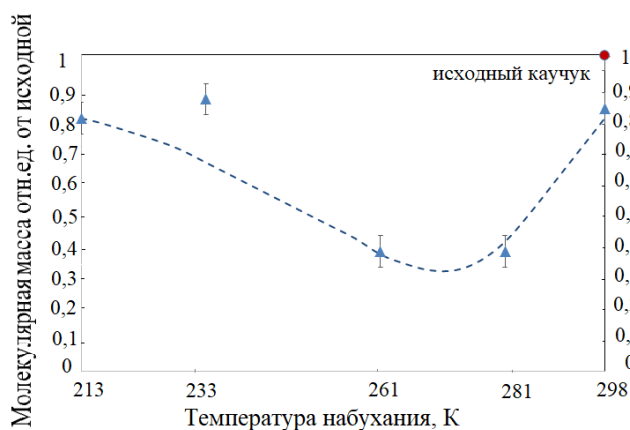


Рисунок 2. Зависимость отношения

среднемассовой молекулярной массы (M_w) исходного БК к среднемассовой молекулярной массе БК после набухания от температуры набухания в толуоле

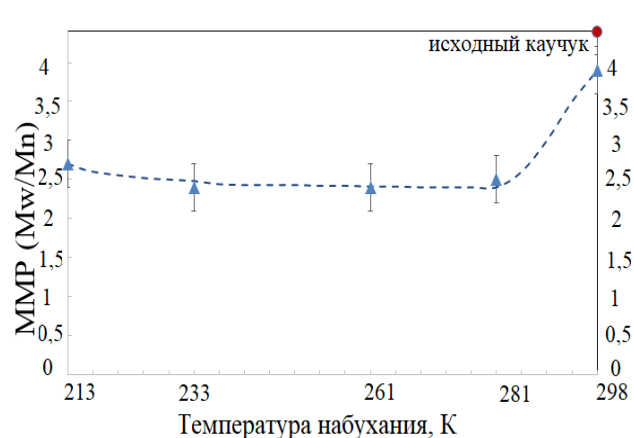


Рисунок 3. Зависимость MMR (M_w/M_n) БК

от температуры набухания в толуоле

Установлено, что молекулярная масса БК в процессе его набухания с последующим растворением в органическом растворителе снижается по сравнению с исходным образцом БК, что свидетельствует о происходящих процессах механодеструкции макроцепей каучука. При набухании полимеров при комнатной температуре преимущественно происходит процесс деструкции, концентрация радикалов в системе еще мала. По мере снижения температуры набухания механохимический процесс деструкции интенсифицируется. Интенсификация деструкционных процессов при более низких температурах объясняется тем, что с уменьшением температуры снижается подвижность сегментов макромолекул. При низких температурах тепловое движение и релаксационные процессы замедляются, а процессы распутывания макромолекулярных цепей становятся более продолжительными.

Ускорение процесса деструкции приводит к увеличению концентрации радикалов в системе, а, значит, и скорости их рекомбинации. Реакции рекомбинации в жидкой фазе идут с очень малыми энергиями активации (4-16 кДж/моль). Таким образом, при понижении температуры набухания идут два конкурирующих процесса: процесс деструкции макромолекулярных цепей и процесс рекомбинации макрорадикалов. При температурах ниже -12°C (261 K) превалирует процесс рекомбинации над процессом деструкции, сопровождающийся увеличением молекулярной массы (**рисунок 2**).

В механохимических процессах изменение средней молекулярной массы сопровождается изменением ММР (M_w/M_n). Исходя из представлений о статистическом разрыве макромолекул каучука и возможности разрыва с последующим сшиванием, в образце бутилкаучука с изначально широким ММР ($M_w/M_n > 2$) процесс механодеструкции макроцепей приводит к сужению ММР, стремящегося к пределу ($M_w/M_n = 2$), что является наиболее вероятным распределением при статистическом разрыве цепей (**рисунок 3**).

Доказательством процесса рекомбинации макрорадикалов является образование гелевой фракции, доля которой возрастает с понижением температуры (**рисунок 4**).

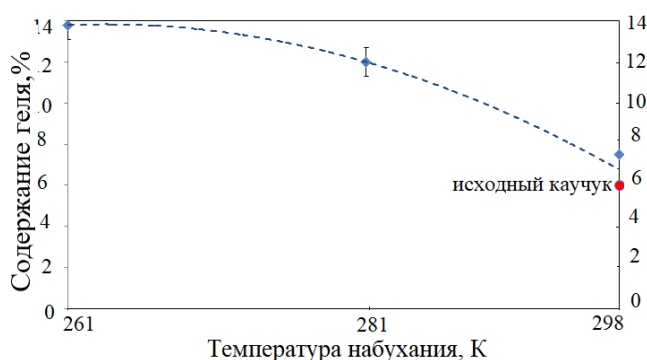


Рисунок 4. Зависимость содержания гелевой фракции БК от температуры набухания в толуоле

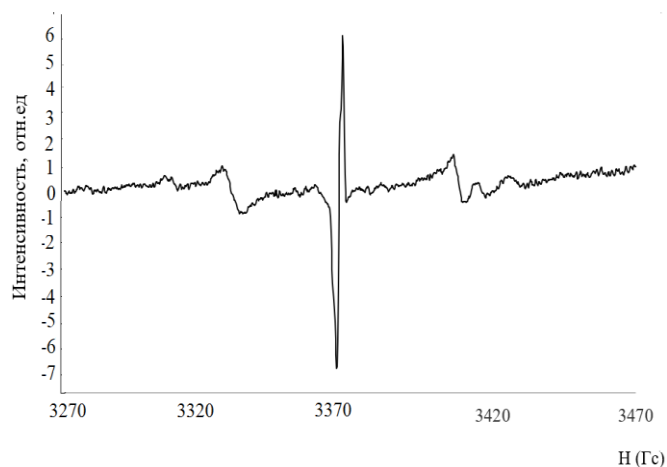


Рисунок 5. ЭПР Спектр БК в толуоле при 25°C

Исследование радикальной составляющей процессов механохимических превращений бутилкаучука в результате его набухания при взаимодействии с органическим растворителем (толуол) было проведено с привлечением метода ЭПР-спектроскопии. Предварительно были сняты ЭПР-спектры кварцевой ампулы, чистого растворителя и чистого каучука (БК), во всех трёх экспериментах результаты ЭПР-исследований показали отсутствие сигнала радикалов. Затем в кварцевую ампулу был помещен образец каучука

(БК), к которому приливали толуол. Спектр ЭПР бутилкаучука в толуоле при 25°C приведен на **рисунке 5**.

Из приведенного спектра видно, что происходит процесс образования радикалов, что, по-видимому, является следствием механодеструкции макромолекулярных цепей каучука, инициированной давлением набухания. Проведенные эксперименты подтверждают протекание механодеструктивных процессов при набухании эластомера в растворителе. Образовавшиеся радикалы при проведении галоидной модификации могут играть роль инициаторов распада галоидсодержащего модификатора (телогена) в реакции деструкционной теломеризации.

Рецептура получения галоидированных бутилкаучуков (по технологии галоидной модификации в растворе модификатора) приведена в **таблице 1**, а данные по содержанию галогена в образцах ХБК в **таблице 2**.

Таблица 1. Рецепттура получения галоидированных бутилкаучуков (в расчете на 150 мл раствора, T=23±2°C)

Расчетное количество содержания хлора в образце, мас. %.	Толуол, мл	Навеска модификатора M ₁ , г (C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂₄ , 68% хлора)	Навеска БК, г
0	150	-----	14,4
3 (обр. №1)	150	0,66	14,4
6 (обр. №2)	150	1,39	14,4
9 (обр. №3)	150	2,19	14,4
15 (обр. №4)	150	4,07	14,4

Таблица 2. Содержание общего и связанного хлора в модифицированных образцах БК

Модифицированные образцы БК	Содержание хлора в ХБК, мас. % (Δ±0,2 мас.%)	
	До экстракции	После экстракции
№1	3,0	3,0
№2	6,0	6,0
№3	9,0	8,3
№4	15,0	14,6

Образование галоидсодержащих каучуков (образцов ХБК) подтверждается данными по содержанию общего и связанного галогена в образцах. Видимо, макрорадикалы каучука R_к, образовавшиеся в процессе механодеструкции при набухании эластомера в растворителе, инициируют распад галоидсодержащего модификатора на атом галогена Cl· и радикал

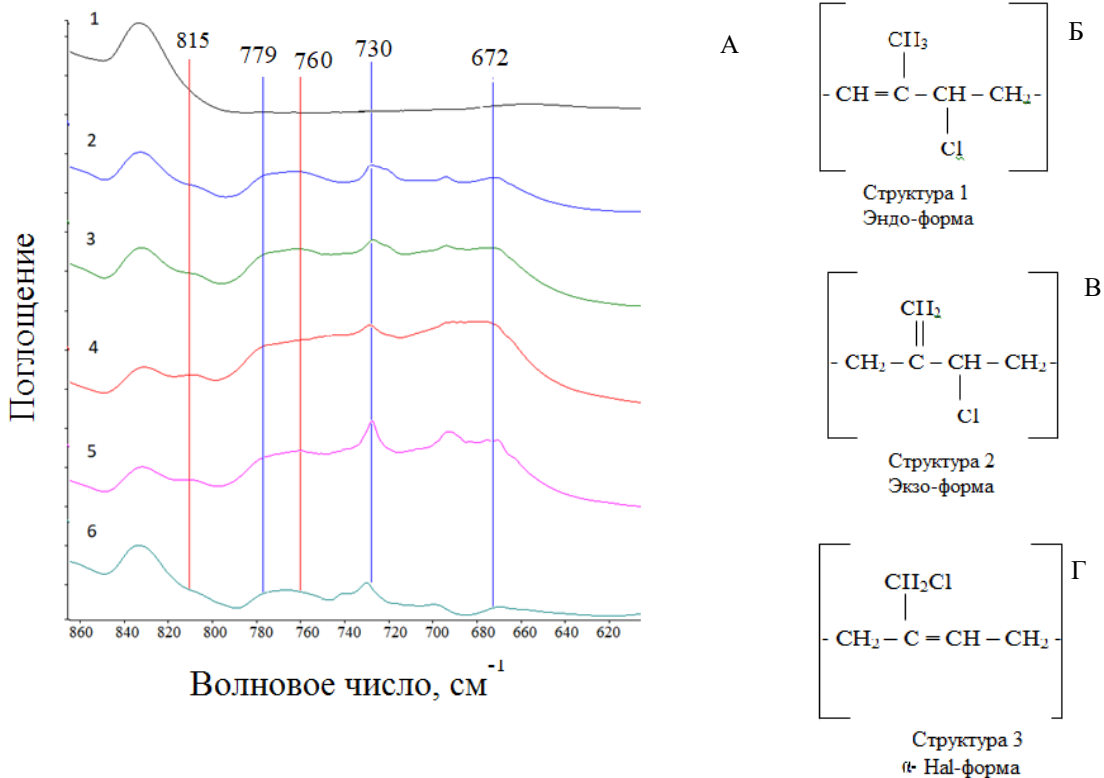


Рисунок 6. А- ИК-спектры (в проходящем свете) образцов БК (кривая 1), ХБК-3 (кривая 2), ХБК-6 (кривая 3), ХБК-8,3 (кривая 4), ХБК-14,6 (кривая 5), ХБК-139 (1,4% хлора) (кривая 6) в области 860-620 см⁻¹, толщина пленок 200 мкм; Б, В, Г – хлорсодержащие структуры в образцах ХБК.

Второй раздел. Получение и изучение свойств сшитых эластомерных материалов (резин) на основе галоидмодифицированных каучуков.

Был проведён подбор вулканизирующего агента и ускорителя с целью создания вулканизированных эластомерных материалов на основе ХБК, после чего были изучены их вулканизационные характеристики. Были использованы следующие соотношения вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации: А (4 масс.ч. Хиолового эфира, 2 масс.ч. Квалакс), Б (6 масс.ч. Хиолового эфира, 2 масс.ч. Квалакс), В (8 масс.ч. Хиолового эфира, 2 масс.ч. Квалакс). С помощью метода вибрационной реометрии были определены вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК 3/3; ХБК-6/6; ХБК-9/8,3; ХБК 15/14,6 при 130°C и 150°C (таблицы 3-6). Первая цифра в обозначении каучука указывает на общее содержание галогена в массовых процентах, вторая цифра в обозначении каучука указывает на содержание связанного галогена в массовых процентах.

Таблица 3. Вулканизационные характеристики эластомерной композиции на основе ХБК 3/3 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК 3/3 при 130°C			ХБК 3/3 при 150°C		
	А	Б	В	А	Б	В
Время начала подвулканизации, мин	0,49	0,66	0,71	0,40	0,43	0,41
Оптимальное время вулканизации, мин	14,90	15,20	13,10	4,90	5,20	4,40
Мин. крутящий момент, дН×м	0,60	0,62	0,78	0,70	0,73	0,77
Макс. крутящий момент, дН×м	2,30	2,26	2,80	2,32	2,40	2,82
Скорость вулканизации, %/мин	6,90	6,87	8,07	22,2	21,3	25,1

Таблица 4. Вулканизационные характеристики эластомерной композиции на основе ХБК 6/6 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК 6/6 при 130°C			ХБК 6/6 при 150°C		
	А	Б	В	А	Б	В
Время начала подвулканизации, мин	0,60	0,86	0,96	0,50	0,53	0,51
Оптимальное время вулканизации, мин	15,18	15,47	12,49	5,57	4,86	4,20
Мин. крутящий момент, дН×м	0,58	0,61	0,81	0,84	0,82	0,76
Макс. крутящий момент, дН×м	2,36	2,31	2,95	2,36	2,47	2,81
Скорость вулканизации, %/мин	6,86	6,84	8,67	20,72	25,09	29,10

Таблица 5. Вулканизационные характеристики эластомерной композиции на основе ХБК 9/8,3 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК 9/8,3 при 130°C			ХБК 9/8,3 при 150°C		
	А	Б	В	А	Б	В
Время начала подвулканизации, мин	0,81	0,96	0,68	0,54	0,53	0,57
Оптимальное время вулканизации, мин	8,89	12,27	12,09	4,90	5,02	3,40
Мин. крутящий момент, дН×м	0,71	0,74	0,57	0,86	0,67	0,86
Макс. крутящий момент, дН×м	2,10	2,53	2,60	2,31	2,41	2,79
Скорость вулканизации, %/мин	12,38	8,84	8,76	23,94	22,27	36,34

Таблица 6. Вулканизационные характеристики эластомерной композиции на основе ХБК 15/14,6% с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК 15/14,6 при 130°C			ХБК 15/14,6 при 150°C		
	А	Б	В	А	Б	В
Время начала подвулканизации, мин	0,82	0,83	0,70	0,62	0,53	0,55
Оптимальное время вулканизации, мин	8,50	9,40	9,50	5,90	5,02	5,10
Мин. крутящий момент, дН×м	0,75	0,79	0,62	0,70	0,53	0,78
Макс. крутящий момент, дН×м	2,52	2,63	2,61	2,31	1,81	2,61
Скорость вулканизации, %/мин	12,0	11,6	11,36	18,93	22,27	21,97

Было установлено, что оптимальному содержанию вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации соответствует композиция В, являющаяся универсальной для

создания резин на основе ХБК с различным содержанием галогена. Данной композиции соответствует оптимальное время вулканизации при умеренной скорости сшивания эластомера.

С помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) была подтверждена оптимальная температурная область вулканизации эластомерных композиционных материалов на основе БК и ХБК (рисунок 7).

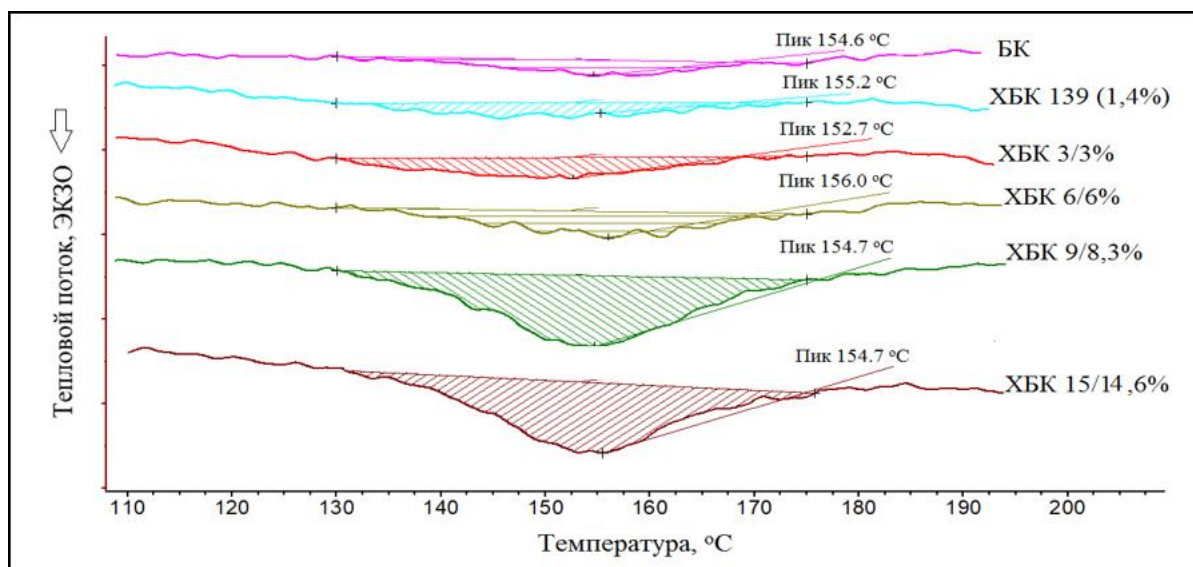


Рисунок 7. Определение температуры вулканизации БК и ХБК с помощью метода ДСК

Установлено, что в температурной области 130-170°C наблюдается экзотермический пик с максимумом при $(154 \pm 2)^\circ\text{C}$, что указывает на наибольшую скорость структурирования образцов ХБК при данной температуре и определяет оптимальную температуру вулканизации ХБК. Изменение содержания хлора в образце в диапазоне от 3 до 15 % не влияет на значение оптимальной температуры вулканизации.

Изучение физико-механических характеристик резин на основе БК и ХБК.

После выбора оптимального содержания вулканизирующего агента и ускорителя, а также режима вулканизации были проведены испытания физико-механических характеристик полученных резин в соответствии с ГОСТ 270-75, которые показали незначительное увеличение у галоидированных образцов условной прочности (на 40 %) и твёрдости (на 25 %), при сохранении остальных параметров на уровне БК.

Таблица 7. Зависимость физико-механических характеристик вулканизатов на основе БК и ХБК (ненаполненные резины) в зависимости от содержания хлора

Образец	Условная прочность при разрыве, МПа ($\Delta\pm 0,05$ МПа)	Относительное удлинение, % ($\Delta\pm 15\%$)	Относительное остаточное удлинение, % ($\Delta\pm 0,5\%$)	Эластичность по отскоку, % ($\Delta\pm 3\%$)	Твёрдость по Шору, усл.ед. ($\Delta\pm 3$ ед.)
БК	0,91	370	4	21	23
ХБК-3/3	1,08	300	4	18	25
ХБК-6/6	1,07	300	4	21	26
ХБК-9/8,3	1,04	350	4	22	24
ХБК-15/14,6	1,25	360	4	20	29

Изучение стойкости образцов резин на основе БК и ХБК к агрессивным средам.

Установлена зависимость стойкости резин на основе БК и ХБК 3/3, ХБК 6/6, ХБК 9/8,3, ХБК 15/14,6 от продолжительности воздействия агрессивных сред (толуол, нефрас, минеральное масло, азотная кислота) (рисунок 8. А-Г).

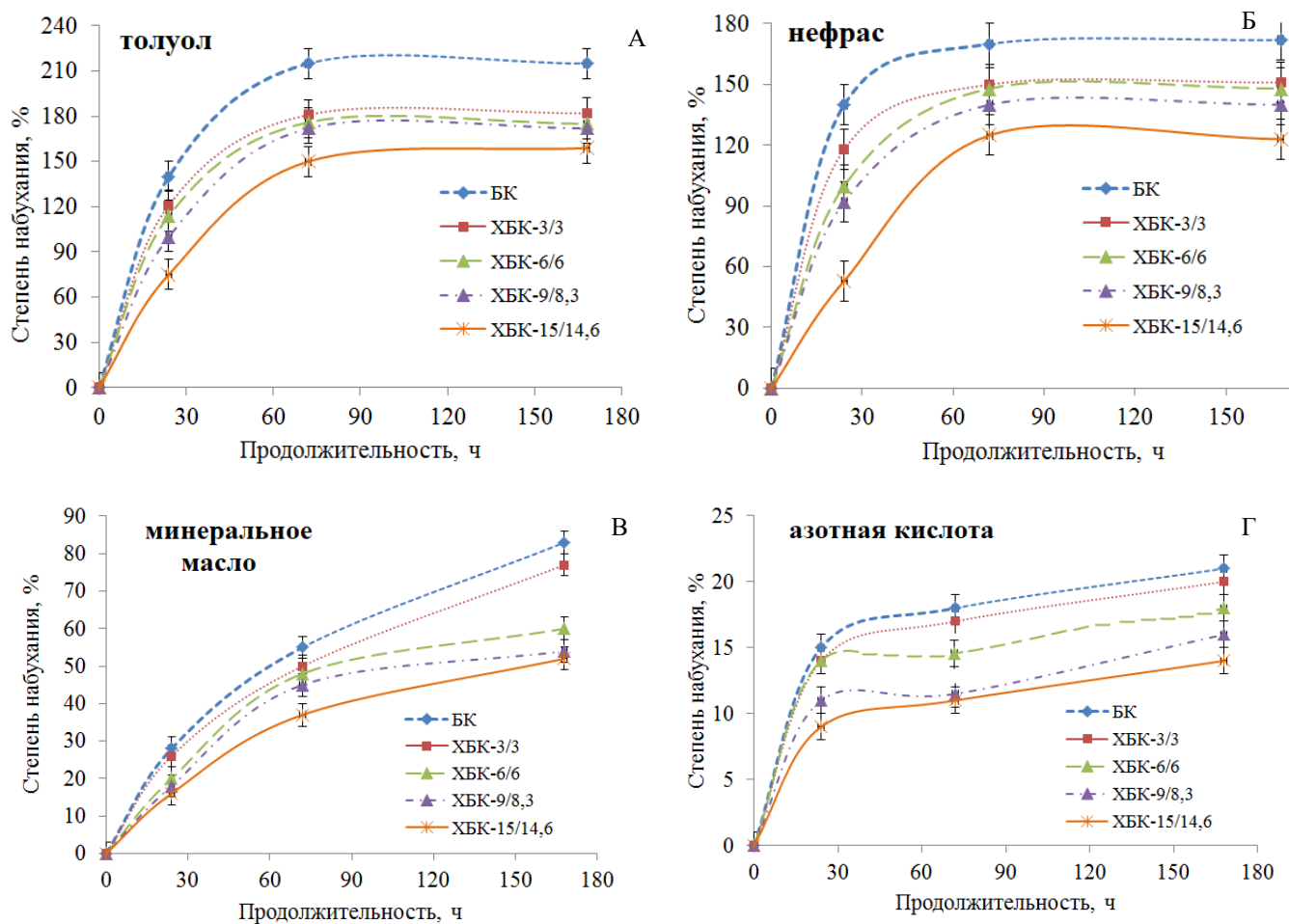


Рисунок 8. Зависимость степени набухания БК и ХБК от продолжительности набухания в агрессивных средах

Увеличение содержания галогена в образцах ХБК приводит к увеличению устойчивости резин к набуханию в органических растворителях в среднем на 30-50% и на 50% в азотной кислоте. Резины на основе галоидированных каучуков становятся полярными, вследствие чего они, приобретают повышенную стойкость к растворителям.

Изучение стойкости образцов резин на основе БК и ХБК к термоокислительной деструкции.

С целью изучения комплекса свойств данной резиновой композиции было проведено исследование термоокислительных процессов, происходящих в образцах БК и ХБК с различным содержанием хлора (**рисунок 9**).

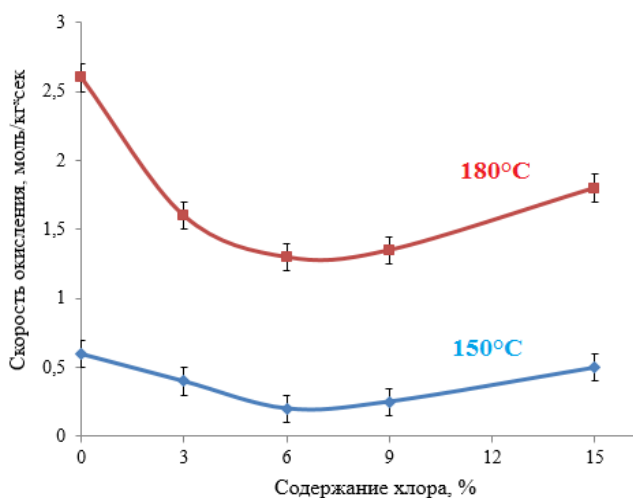


Рисунок 9. Зависимость скорости окисления хлорированного БК от содержания хлора, при 150°C и 180°C, давление кислорода 300 мм рт. ст.

Анализ приведенных данных показывает, что зависимость скорости окисления от содержания галогена носит экстремальный характер с минимумом в области содержания хлора в образце от 3/3 до 9/8,3 мас. % при 150 и 180 °С.

С повышением содержания галогена наблюдается увеличение стабильности к термоокислению до 6 мас.% содержания хлора включительно. Дальнейшее

увеличение содержания хлора не приводит к увеличению стабильности. Более того, при повышенном содержании хлора (более 6 мас. %) интенсифицируется процесс дегидрохлорирования, сопровождающийся образованием С=С двойных связей. Известно, что наличие последних приводит к снижению устойчивости к термоокислению.

Разработка клеевой композиции.

Создание клеевой композиции для резинотканевых материалов, сочетающей высокую газонепроницаемость со стабильными адгезионными свойствами, является одной из важнейших задач для современной резинотехнической промышленности. В связи с этим решалась задача возможности использования разработанных эластомерных композиционных материалов на основе ХБК в качестве клеевых составов. К адгезионным составам на основе каучуков предъявляются требования к показателям условной вязкости и массовой доли сухого остатка. Эти требования полностью выполняются у разработанных композиций на основе ХБК с содержанием хлора в диапазоне от 3 до 14,6 мас. %. На основе

полученных значений прочности адгезионного контакта после промазки тканей клеевыми составами на основе ХБК как вулканизированных резинотканевых образцов, так и не вулканизированных, наиболее высокие значения когезионной прочности наблюдаются у образцов на основе хлопчатобумажной ткани (0,98 кН/мм для клеевых составов на основе ХБК-15/14,6) по сравнению с материалами на основе лавсана и капрона, газопроницаемость по водороду для резинотканевых образцов на основе ХБК составляет 0,50 л/м²·сут, что находится на уровне газопроницаемости образцов на основе БК. Полученные данные позволяют заключить, что данные материалы могут быть наиболее эффективно использованы при создании резинотканевых материалов на основе хлопчатобумажной ткани.

Защита резин на основе диенового эластомера от озонной деструкции.

Озон является одним из наиболее опасных агентов по отношению к диеновым эластомерам, приводящим к интенсивной деструкции полимерных цепей. Ввиду этого, разработка новых эффективных методов защиты изделий из диеновых эластомеров от озонной деструкции является актуальной задачей. Была проведена серия исследований, направленных на определение эффективности разработанной композиции на основе ХБК для поверхностной защиты резины на основе натурального каучука (НК) от озонного старения. Образцы резин на основе НК погружали на 10 мин в 10% раствор композиции на основе ХБК, содержащий вулканизирующую группу, затем высушивали и термостатировали при 150°С в течение 10 мин. Эффективность поверхностной модификации изучали путем измерения скорости релаксации напряжения испытываемых образцов в озono-воздушной смеси при различных деформациях растяжения (рисунок 10, рисунок 11).

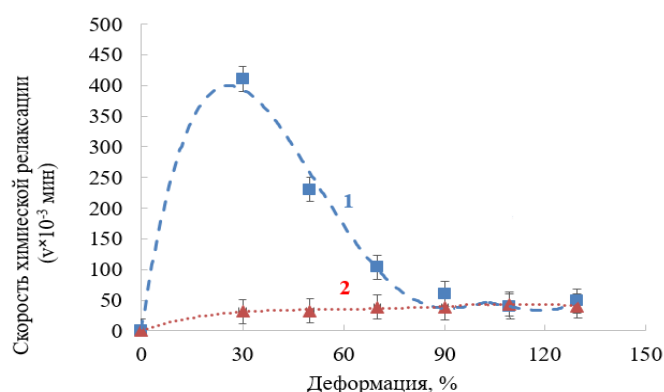


Рисунок 10. Зависимость скорости химической релаксации в озono-воздушной среде от деформации растяжения незащищенных образцов резин на основе НК (кривая 1) и защищенных образцов резин на основе НК с вулканизированным покрытием на основе композиции ХБК-9/8,3 (кривая 2);

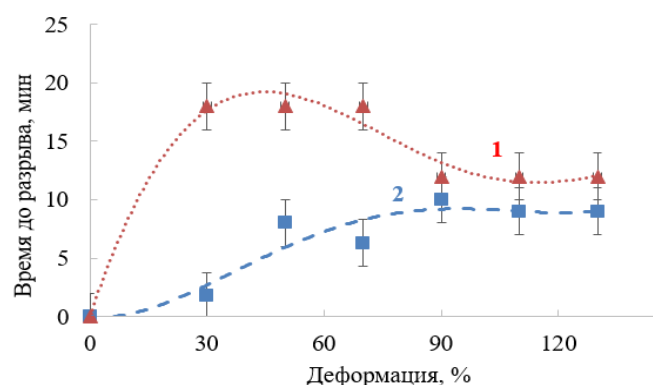


Рисунок 11. Зависимость времени до разрыва в озono-воздушной среде от деформации растяжения незащищенных образцов резин на основе НК (кривая 1) и защищенных образцов резин на основе НК с вулканизированным покрытием на основе композиции ХБК-9/8,3 (кривая 2);

В ходе исследования было установлено, что скорость химической релаксации незащищенных образцов НК гораздо выше скорости химической релаксации защищенных образцов. Различие в скорости озонной деструкции особенно велико при деформации, близкой к критической деформации растяжения, равной 30%. Скорость химической релаксации незащищенных образцов при этой деформации равна $411 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а защищенных $31,5 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Далее скорость химической релаксации в незащищенном образце снижается, что вызвано ориентационным эффектом, а скорость в защищенном образце практически не меняется.

Физико-механические характеристики резин на основе НК без защитного покрытия и с нанесенным вулканизированным покрытием, а также их характеристики после воздействия озона концентрацией $8,5 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ в течение 24 часов при температуре 25°C , приведенные в **таблице 8**, указывают на то, что прочностные характеристики защищенных образцов практически не меняются под действием озона и ухудшаются у незащищенных образцов, что свидетельствует об эффективности применения защитного покрытия.

Таблица 8. Физико-механические свойства резины на основе НК и на основе НК с защитным покрытием после воздействия озона (24ч)

Показатели	Условная прочность при растяжении (МПа) ($\Delta \pm 0,2 \text{ МПа}$)	Относительное удлинение, % ($\Delta \pm 15\%$)	Остаточное удлинение, % ($\Delta \pm 0,5\%$)
Исходная резина на основе НК	18,6	490	19
Исходная резина на основе НК после воздействия озона (24ч)	15,1	460	18
Исходная резина на основе НК+ защитное покрытие	20,8	460	19
Исходная резина на основе НК+ защитное покрытие после воздействия озона (24ч)	21,4	460	15

Третий раздел. Механохимическая галоидная модификация поверхности резин на основе БНК.

Из литературы известно, что в процессе набухания резин возникает давление набухания; для резин на основе нитрильных каучуков оно может достигать 200-220 атм. (Тагер А.А., 1972), это может приводить к механодеструкции и механоактивации вследствие разрыва цепей макромолекул сшитого эластомера, т.е. образуются радикалы, способные расщеплять фторсодержащий модификатор. В данной работе установлено, что в присутствии радикальной среды (как в результате давления набухания в эластомере, так и в присутствии стабильного нитроксильного радикала) фторсодержащие предельные

углеводороды такие как, 1,1,2-трифтортрихлорэтан и фторированный пентакозан ($C_{25}H_{32}F_{20}$) способны распадаться по радикальному механизму на галоидсодержащие фрагменты.

Таким образом, на основании полученных результатов расщепления фторсодержащих соединений в радикальной среде, предполагалось, что вследствие выдержки резин на основе БНК в течение различного времени в 10% растворе фтормодификатора ($C_{25}H_{32}F_{20}$) в 1,1,2-трифтортрихлорэтане, радикалы, образовавшиеся при набухании резин на основе БНК, будут инициировать радикальный распад как фторсодержащего растворителя, так и растворенного фторпарафина на фторсодержащие фрагменты, способные сшиваться с поверхностью эластомера.

В рамках изучения комплекса свойств образцов поверхностно модифицированных резин на основе БНК в растворе фторсодержащего модификатора было изучено влияние зависимости времени модификации на стойкость к термоокислению (**рисунок 12**), физико-механические характеристики (**таблица 9**) и стойкость к агрессивным средам (**таблица 10**).

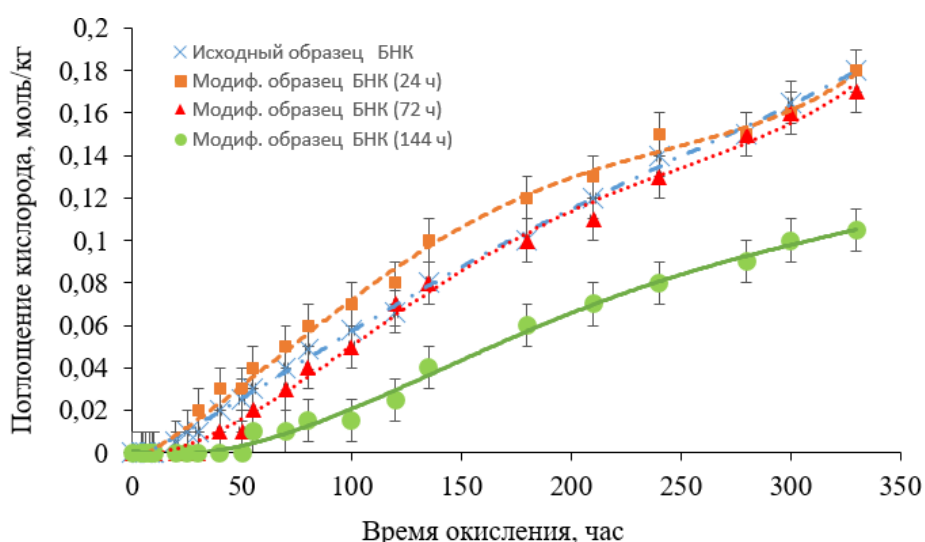


Рисунок 12. Кинетические кривые поглощения кислорода при $150^{\circ}C$ образцов резин на основе БНК, подвергнутых разному времени модификации

Анализ временной зависимости поглощения кислорода модифицированными образцами показывает, что только модификация более 144 часов приводит к повышению устойчивости к термоокислению. Модификация 72 часа и менее приводит только к поверхностной модификации резин, не сказывающейся на увеличении стойкости к термоокислению.

Таблица 9. Зависимость физико-механических характеристик резин на основе БНК от времени модификации в растворе фторсодержащего модификатора

Физико-механические свойства		Условная прочность при растяжении МПа ($\Delta\pm 0,2$ МПа)	Отн. удлинение, % ($\Delta\pm 10\%$)	Отн. остаточное удлинение, % ($\Delta\pm 0,5\%$)	Эластичность по отскоку, % ($\Delta\pm 0,5\%$)	Твёрдость по Шору, усл.ед. ($\Delta\pm 1$ ед.)
Тип резины						
Исх. резина на основе БНК		9,7	590	8	32	57
Модифицированная резина на основе БНК	24ч	12,3	480	8	31	63
	72ч	13,1	440	7	30	63
	144ч	13,6	460	7	30	64

Установлено, что с увеличением времени модификации в растворе фторпарафина в трифтортрихлорэтано увеличивается прочность и твёрдость. Данные результаты свидетельствуют о том, что происходит галоидная модификация в объеме образцов резин на основе БНК. Тенденция увеличения стойкости к термоокислению и улучшению физико-механических характеристик с ростом времени модификации свидетельствует о повышении степени объёмного галоидирования.

Таблица 10. Зависимость степени набухания исходных и модифицированных образцов резины (БНК) от времени экспонирования в агрессивных средах

Агрессивная среда	Степень набухания образцов, % ($\Delta\pm 0,2\%$)								
	Исходный образец			Модифицированный образец (48 ч)			Модифицированный образец (72 ч)		
	Время набухания, ч			Время набухания, ч			Время набухания, ч		
	24	72	168	24	72	168	24	72	168
Масло	2,7	2,7	2,7	1,4	1,3	1,6	1,0	1,6	1,3
Бензин	2,7	4,0	5,3	1,3	2,6	2,6	1,7	2,7	2,7
Соляная к-та	8,0	9,5	16,0	1,5	2,0	5,9	0,2	3,0	5,0
Азотная к-та	48,0	P	P	29,3	32,0	37,0	20,5	26,0	34,0

P – образец разрушился в ходе эксперимента.

Установлено, что модификация образцов резины в течение 48 и 72 часов приводит к значительному снижению степени набухания в бензине, а также в соляной и азотной кислотах (таблица 10).

С помощью метода ЭПР-спектроскопии была измерена динамика изменения молекулярной подвижности в процессе механохимической модификации резин на основе

БНК, предварительно выдержанных в 10%-ом растворе фторпарафина в 1,1,2-трифтортрихлорэтано (**рисунок 13**). Степень присоединения фторсодержащих фрагментов к резине на основе БНК оценивали по изменению времени корреляции радикал-зонда, введённого в образцы резин, подвергнутых модификации при различных временных интервалах.

Как видно из данных, приведённых на **рисунке 13**, время корреляции радикала-зонда возрастает на порядок: от $0,8 \times 10^{-10}$ с до $11,3 \times 10^{-10}$ с на начальной стадии выдержки в растворе модификатора (до 24 ч) и далее, незначительно возрастая, достигает значения $12,0 \times 10^{-10}$ с.

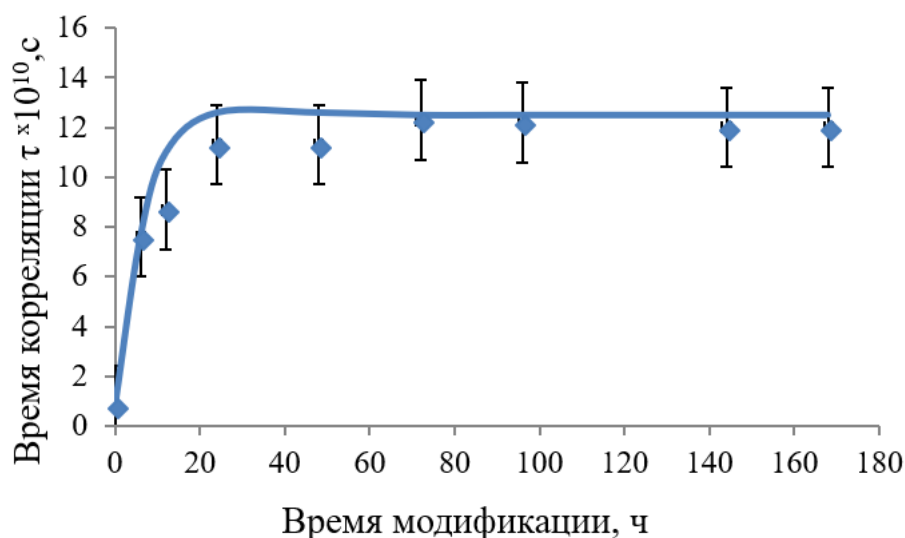


Рисунок 13. Кинетическая зависимость времени корреляции радикал-зонда от времени выдержки резины на основе БНК в растворе фторпарафина $C_{25}H_{32}F_{20}$ в 1,1,2-трифтортрихлорэтано

Увеличение времени корреляции радикала-зонда, введённого в образцы резин, объясняется увеличением жесткости модифицированных вулканизатов в результате их галоидирования в объеме резины за счет повышения их полярности.

Повышение ресурса работоспособности резинотехнических изделий является важной задачей. В связи с этим, было проведено исследование эффективности разработанного метода поверхностной галоидной модификации с целью снижения истираемости и коэффициента трения резин на основе БНК (**таблица 11**). Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 426-77.

Таблица 11. Зависимость истираемости резины и коэффициента трения от типа подложки и образца резины

Тип материала шлифовального круга	Тип испытуемой резины	Истираемость резины, см ³ /кВтч ($\Delta \pm 0,5$ см ³ /кВтч)		Коэффициент трения, усл.ед. ($\Delta \pm 0,5$ усл.ед)	
		Количество оборотов			
		200	3000	200	3000
Фторопластовая пленка	Исходная резина на основе БНК	0,0	0,0	0,69	0,65
Ст25	Исходная резина на основе БНК	174	-	0,95	-
Ст25	Модиф. резина на основе БНК (24ч)	1,76	1,38	0,50	0,49
Модиф. резина на основе БНК (24ч)	Модиф. резина на основе БНК (24ч)	0,00	0,17	0,46	0,35

Поверхностная галоидная модификация резин на основе БНК приводит к снижению показателя истираемости относительно подложки из стали Ст25 на два порядка (с 174 до 1,76 см³/кВтч) и снижению коэффициента трения на 50%. Таким образом, модификация поверхности резины на основе БНК с помощью раствора фторпарафина в хлорорганическом растворителе показывает высокую эффективность в снижении истираемости резин и приближает свойства поверхностно модифицированной резины на основе БНК к свойствам резин на основе фторкаучуков.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности механохимических превращений несшитого эластомера-бутилкаучука в процессе его набухания в органическом растворителе: давление набухания приводит к разрыву макромолекул каучука, сопровождающегося образованием радикалов, уменьшением ММ, сужением ММР и образованием гель-фракции.
2. Обнаружена интенсификация механохимических деструкционных процессов при понижении температуры.
3. Впервые в процессе галоидной механохимической модификации эластомера в растворе галогенсодержащего углеводорода получены каучуки с повышенным содержанием хлора до 14,6 мас. %.
4. Установлено влияние содержания галогена на свойства вулканизатов бутилкаучука. Увеличение содержания хлора не влияет на значение оптимальной температуры

вулканизации, увеличивает прочность резин, повышает стойкость к термоокислению, а также масло-, бензо- и кислотостойкость.

5. Показана высокая эффективность эластомерной композиции на основе хлорированного бутилкаучука в качестве защитного покрытия диеновых эластомеров от озонной деструкции. В области наиболее опасных критических деформаций ($\epsilon=30\%$) стойкость вулканизатов НК к озонному старению возрастает на порядок.

6. Показана перспективность использования полученных ХБК в качестве клеевых адгезивов для создания резинотканевых материалов, применяемых для создания пневмоконструкций.

7. Установлено, что в присутствии радикалов (как образующихся при воздействии давления набухания, так и в присутствии стабильного нитроксильного радикала) фторсодержащие предельные углеводороды (например, 1,1,2-трифтортрихлорэтан и фторированный пентакозан $C_{25}H_{32}F_{20}$) способны распадаться по радикальному механизму на галоидсодержащие фрагменты.

8. Определены оптимальные условия проведения поверхностной модификации резин на основе БНК. Установлено, что модификация приводит к повышению физико-механических свойств модифицированной резины, уменьшению истираемости на два порядка, коэффициента трения в 2 раза, увеличению устойчивости к термоокислению и воздействию агрессивных сред (масло-бензостойкость, кислотостойкость).

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Патент РФ 2641273 *Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода* / Андриасян Ю.О., **Сухарева К.В.**, Михайлов И.А., Коварский А.Л., Каспаров В.В., Попов А.А.; Заявл. 26.04.2017. Оpubл. 16.01.2018
2. Патент РФ 2640768 *Способ модификации поверхности эластомера* / Андриасян Ю.О., Попов А.А. Михайлов И.А., **Сухарева К.В.**; Заявл. 29.12.2016. Оpubл.11.01.2018
3. **Сухарева, К.В.** Защитные покрытия на основе синтетических каучуков / К.В. Сухарева, Ю.О. Андриасян, И.А. Михайлов, А.А. Попов // Пластические массы. – 2015. – №11-12. – С. 57-63.
4. **Sukhareva, K.V.** Thermomechanochemische Modifikation des Butylkautschuks in Anwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // Gummi. Fasern. Kunststoffe (GAK). – 2016. – №69 (6). – P.374-376.
5. Mikhaylov, I.A. Mechanochemical modification of natural rubber / I.A. Mikhaylov, **K.V. Sukhareva**, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov, N.V. Vorontsov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1783, № 020153. – P. 1-4. – DOI:10.1063/1.4966446
6. **Sukhareva, K.V.** Development of an ozone protection elastomer coating based on chlorinated butyl rubber / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov, T.I. Chalykh, N.M. Livanova // Gummi. Fasern. Kunststoffe (GAK). – 2017. – №70 (3). – P.190-193.

7. **Sukhareva, K.V.** Mechanochemical halide modification of butyl rubber by means of swelling / K.V. Sukhareva, Yu.O. Andriasyan, A.L. Kovarskii, V.V. Kasparov, I.A. Mikhailov, A.A. Popov // *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)*. – 2017. – №7-8. – P. 34-38.
8. **Sukhareva, K.V.** Properties of elastomeric adhesive composition based on chlorinated isobutylene isoprene rubber obtained by mechanochemical halide modification / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, E.E. Mastalygina // *Solid State Phenomena*. – 2017. – V. 265 SSP. – P. 308-312.
9. **Sukhareva, K.V.** Novel technology of butyl rubber chlorination and investigation of chlorinated modifier content influence on vulcanizing characteristics of pure-gum compound / K.V. Sukhareva, E.E. Mastalygina, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V.1800, № 020015. - DOI: 10.1063/1.4973031.
10. Mikhaylov, I.A. Chlorinated rubbers with advanced properties for tire industry / I.A. Mikhailov, **K.V. Sukhareva**, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V.1909, № 020138.- 10.1063/1.5013819.
11. **Сухарева, К.В.** Обзор изучения закономерностей и методов исследования давления набухания в полимерах. Ч.1 / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – №11. – С. 44-47.
12. **Сухарева, К.В.** Обзор изучения закономерностей и методов исследования давления набухания в полимерах. Ч.2 / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – №12. – С. 39-43.
13. **Sukhareva, K.V.** Investigation of surface halide modification of nitrile butadiene rubber / K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, Yu. O. Andriasyan, E.E. Mastalygina, A. A. Popov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2017. – V. 286(1), №012005. – doi:10.1088/1757-899X/286/1/012005.
14. **Sukhareva, K.V.** Investigation of chlorinated modifier content influence on the physical-mechanical properties and vulcanizing characteristics of rubber and rubber mixture / K.V Sukhareva, I.A. Mikhailov, Yu. O Andriasyan, A.A. Popov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2017. – V.286(1), №012004. – doi:10.1088/1757-899X/286/1/012004.