

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МАСЛЯНООЛИГОМЕРНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

И.Н. Пугачева, Н.С. Никулина, С.С. Никулин

Инна Николаевна Пугачева *

Факультет экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: eco-inna@yandex.ru *

Надежда Сергеевна Никулина, Сергей Саввович Никулин

Кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: nikulina2013@yandex.ru, nikulin.nikuli@yandex.ru

В работе показано перспективное направление применения побочных продуктов и отходов нефтехимической промышленности в производстве резинотехнических изделий. Выявлено, что олигомеры, синтезированные из побочных продуктов нефтехимии, могут быть использованы в качестве перспективных добавок. Изучены технологические аспекты применения масла ПН-6 в сочетании с олигомером, синтезированным из побочных продуктов производства полибутадиена, в технологии получения наполненных эмульсионных каучуков. Установлено, что наилучшим способом совмещения олигомерных добавок с матрицей синтетических каучуков является их введение в латекс в виде дисперсий. Исследовано влияния коагулянтов различной природы на процесс выделения эмульсионного каучука, наполненного масляноолигомерноантиоксидантной дисперсией. Выявлено, что изменение массового соотношения компонентов масляноолигомерноантиоксидантной дисперсии не оказывает существенного влияния на расход применяемого коагулянта. Показано, что введение масляноолигомерноантиоксидантной добавки на стадии латекса в эластомерные композиции обеспечивает равномерное распределение компонентов в каучуковой матрице. Проведена оценка влияния изготовленных добавок на свойства получаемых композитов. Установлено, что вулканизаты, изготовленные на основе каучука с высоким содержанием олигомерного компонента в составе вводимой добавки обладают более высокой устойчивостью к термоокислительному старению. Повышение устойчивости вулканизатов к термоокислительному воздействию свидетельствует о снижении потерь антиоксиданта в процессе получения каучуков и эластомерных композиций. Показано, что введение масляноолигомерноантиоксидантной дисперсии в латекс на стадии создания эластомерных композиций позволяет повысить технико-экономическую эффективность и экологичность их производства. Оценка влияния изготовленных олигомерных добавок на свойства получаемых композитов выявила их многофункциональность.

Ключевые слова: побочные продукты, олигомеры, латекс, наполнение, коагуляция, композиты, показатели

TECHNOLOGICAL ASPECT OF PRODUCTION AND USE OF OIL-OLIGOMERIC ADDITIVE ON BASIS OF SECONDARY OLIGOMERS IN PRODUCTION OF EMULSION RUBBER

I.N. Pugacheva, N.S. Nikulina, S.S. Nikulin

Inna N. Pugacheva *

Department of Ecology and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: eco-inna@yandex.ru *

Nadezhda S. Nikulina, Sergey S. Nikulin

Department of Technology of Organic Synthesis and High-Molecular Compounds, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: nikulina2013@yandex.ru, nikulin.nikuli@yandex.ru

The paper shows the perspective direction of using by-products and wastes of the petrochemical industry in the production of rubber products. It was revealed that oligomers synthesized from petrochemical by-products can be used as promising additives. The technological aspects of the use of additives based on PN-6 oil and its combination with an oligomer synthesized from by-products of polybutadiene production in the technology of obtaining filled emulsion rubbers were studied. It has been found that the best way to combine oligomeric additives with the matrix of synthetic rubbers is to introduce them into latex in the form of dispersions. The influence of coagulants of different nature on the process of emulsion rubber release filled with oil oligomeric antioxidant dispersion was investigated. It was found that the change in the mass ratio of oil-oligomeric-antioxidant dispersion components did not significantly affect the consumption of the coagulant used. It has been shown that the introduction of an oil-oligomeric-antioxidant additive into the elastomeric compositions at the stage of their creation provides an even distribution of the components in the rubber matrix. The effect of manufactured additives on the properties of the resulting composites was estimated. It has been found that vulcanizates obtained on the basis of rubber with a high content of oligomeric component in the composition of the additive have a higher resistance to thermal oxidative aging. Increasing the stability of vulcanizates to the thermal and oxidative effects indicates a decrease in the losses of the antioxidant in the process of obtaining rubbers and elastomeric compositions. It is shown that the introduction of oily oligomerically antioxidant dispersion in latex at the stage of creation of elastomeric compositions makes it possible to improve the technical and economic efficiency and environmental friendliness of their production. Evaluation of the effect of manufactured oligomeric additives on the properties of the resulting composites revealed their multifunctionality.

Key words: byproducts, oligomers, latex, filling, coagulation, composites, indicators

Для цитирования:

Пугачева И.Н., Никулина Н.С., Никулин С.С. Технологический аспект получения и применения масляноолигомерной добавки на основе вторичных олигомеров в производстве эмульсионных каучуков. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 105–110

For citation:

Pugacheva I.N., Nikulina N.S., Nikulin S.S. Technological aspect of production and use of oil-oligomeric additive on basis of secondary oligomers in production of emulsion rubber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 105–110

ВВЕДЕНИЕ

Шинная и резинотехническая продукция находит широкое применение в различных промышленных отраслях [1]. В структуре потребления

сырья и материалов мировой резиновой промышленности каучук занимает доминирующее место, на его долю приходится до 50% от общего объема потребления материалов [2-4]. В условиях производства конкурентоспособной продукции и им-

портозамещения, развитие производства резино-технической продукции в России должно происходить с учетом эко- и материалосберегающих инновационных технологий. Одним из таких направлений может служить использование в производстве основной продукции вторичных полимерных материалов и продуктов их переработки [5-7]. Использование вторичного сырья, которое образуется и накапливается в различных отраслях промышленности, имеет важное и актуальное значение [8]. Положительное решение данного вопроса позволит снизить не только его потери, но и уменьшить загрязнение окружающей среды. На основе некоторых отходов нефтехимии в промышленных масштабах реализованы технологии, позволяющие получить низкомолекулярные сополимеры (олигомеры), успешно заменяющие дорогостоящие пленкообразующие продукты в лакокрасочных составах и других композитах [9-11]. Полимерные материалы, полученные из вторичных ресурсов, обладают невысокой молекулярной массой и являются ценным углеводородным сырьем, которое можно использовать в композиционных материалах различного назначения [12-15], в том числе и в качестве маслообразных продуктов для частичной или полной замены пластификатора нефтяного ПН-6 при изготовлении маслonaполненных каучуков. Масло ПН-6 (ТУ 38.1011217-89) имеет температуру застывания не выше 36 °С. Снизить температуру застывания можно за счет введения в него маслообразных продуктов на основе побочных продуктов нефтехимии при обычных условиях, и имеющих более низкую температуру застывания (например, ниже 0 °С).

Примером такой добавки может служить олигомер, полученный сополимеризацией кубовых остатков ректификации возвратного растворителя – толуола производства полибутадиена (КОРТ) со стиролом в присутствии радикальных инициаторов или катионных катализаторов [16]. Данные олигомеры выпускались в промышленных масштабах (ТУ 38.303027-89) и использовались в производстве лакокрасочных материалов [17].

При этом необходимо отметить, что олигомеры на основе непредельных КОРТ и стирола, полученные в присутствии алюмосиликатного катализатора, имели более низкое значение молекулярной массы ($\overline{M}_n = 1000-1200$) и полидисперсность (1,7-2,2) и представляли собой маслообразные продукты коричневого цвета [18]. Олигомеры, полученные в присутствии радикального инициатора гидропероксида трет-бутила, имели более высокое значение молекулярной массы ($\overline{M}_n = 1400-1600$) и

более широкое молекулярно-массовое распределение, полидисперсность (3,5-4,5) и представляли собой твердые продукты коричневого цвета с температурой размягчения 40-50 °С. Содержание связанного стирола в олигомерах 75-80%. Для снижения молекулярной массы олигомер, синтезированный в присутствии радикального инициатора, подвергался термоокислительной деструкции в его присутствии [19]. Данная обработка позволила снизить молекулярную массу олигомера до $\overline{M}_n = 700-800$ и полидисперсность до 1,5-2,0. Полученный стиролсодержащий олигомер (ССО) представлял собой маслянистую жидкость коричневого цвета, хорошо совмещающуюся с нефтяным пластификатором на основе масла ПН-6. Полная или частичная замена масла ПН-6 на ССО позволяет снизить токсичность масляного пластификатора, содержащего полициклические ароматические углеводороды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки целесообразности использования комбинированного пластификатора и применяемого (масло ПН-6), необходимо определить наиболее перспективные способы ввода их в эмульсионный каучук с оценкой показателей получаемых композитов. С этой целью при получении маслonaполненных эмульсионных каучуков (СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) в качестве пластификатора были использованы смеси, содержащие различное массовое соотношение нефтяного пластификатора масла ПН-6 с ССО.

На первом этапе для получения масляноолигомерноантиоксидантной добавки (МОАД) в емкость последовательно загружали масло ПН-6 или его смесь с ССО, нагревали до 50-70 °С и при постоянном перемешивании вводили антиоксидант ВС-1 (0,3% на каучук) или Агидол-2 (1,0% на каучук). Гомогенизацию получаемого композита проводили в течение 1-3 ч. Дозировку антиоксидантов выдерживали согласно требованиям ТУ 38.403121-98 (СКС-30 АРКМ-15), ТУ 38.303-03-070-2001 (СКС-30 АРКМ-27) на маслonaполненный каучук. После чего МОАД вводили в латекс бутадиен-стирольного каучука в количестве 15 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука при получении каучука СКС-30 АРКМ 15 и 27 мас.ч. при получении каучука СКС-30 АРКМ-27. Смешение латекса эмульсионного каучука с МОАД осуществляли следующим образом. Латекс эмульсионного каучука смешивали непосредственно с маслом ПН-6, олигомером или МОАД при 70-80 °С при интенсивном перемешивании и подавали на коагуляцию.

Процесс выделения каучука из латекса осуществляли по методике, описанной в работе [20] с использованием в качестве коагулирующих агентов водного раствора хлорида натрия (~20%), поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ВПК-402) (~2,0% водный раствор) и подкисляющего агента – 2,0% водного раствора серной кислоты. Коагуляцию проводили при температуре 60-65 °С. Образующуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75-80 °С до постоянной величины потери массы.

В табл. 1, 2 представлены данные по влиянию расхода хлорида натрия и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ВПК-402) (табл. 3,4) на процесс выделения эмульсионного каучука (СКС-30 АРКМ-15) наполненного МОАД. Анализ экспериментальных данных показал, что изменение массового соотношения компонентов в МОАД, вводимой в количестве 15 и 27 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, не оказывает существенного влияния на изменение расхода хлорида натрия и ВПК-402. Аналогичные данные были получены и в случае применения эмульсионного каучука СКС-30 АРКМ-27.

На основе полученных образцов эмульсионного каучука, содержащего различные добавки, были приготовлены резиновые смеси и вулканизаты и исследованы их физико-механические показатели (табл. 3, 4). Аналогичные данные были получены и в случае применения эмульсионного каучука СКС-30 АРКМ 27.

Таблица 1

Влияние расхода хлорида натрия и соотношения компонентов в составе МОАД на выход крошки каучука
Table 1. Influence of consumption of sodium chloride and the ratio of components in the composition of the MOAD on the yield of the crumb of rubber

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Массовое соотношение масло : олигомер в составе МОАД				
	1:0	0,75:0,25	0,5:0,5	0,25:0,75	0:1
25	17,2	16,8	16,1	17,8	17,3
50	32,4	30,5	33,4	31,6	34,2
75	60,5	61,8	66,6	69,6	62,5
100	84,5	83,9	86,9	89,5	88,0
125	88,5	89,3	88,9	89,8	90,0
135	91,7	92,8	91,3	93,2	92,5
150	95,2	95,6	96,4	96,8	96,5

Таблица 2

Влияние расхода ВПК-402 и соотношения компонентов в составе МОАД на выход крошки каучука
Table 2. Influence of consumption of ВПК-402 and the ratio of components in the composition of the MOAD on the yield of the crumb of rubber

Расход ВПК-402, кг/т каучука	Массовое соотношение масло : олигомер в составе МОАД				
	1:0	0,75:0,25	0,5:0,5	0,25:0,75	0:1
1,0	36,0	35,8	36,1	37,1	37,3
1,5	59,3	60,7	63,0	61,9	64,2
2,0	79,6	81,1	80,6	81,6	82,0
2,6	91,5	92,0	91,9	92,5	92,6
3,0	93,3	94,9	95,4	93,8	95,5
3,5	93,0	94,0	94,4	93,1	94,2

Примечание: температура коагуляции 60 °С, дозировка МОАД 15 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, расход серной кислоты – 15 кг/т каучука

Note: coagulation temperature is 60 °С, MOAD dosage is 15 parts by weight per 100 parts of rubber by weight. Consumption of sulfuric acid – 15 kg per 1 ton of rubber

Таблица 3

Показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКМ-15
Table 3. Indicators of rubbers, rubber mixtures and vulcanizates based on SКС-30 АРКМ-15 rubber

Наименование показателей	Массовое соотношение в составе МОАД масло : олигомер				
	1:0	0,75:0,25	0,5:0,5	0,25:0,75	0:1
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)					
- каучука	46	48	49	50	50
- резиновых смесей	66,0	69,0	68,0	68,0	67,0
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	11,7	12,0	11,9	12,3	12,4
Условная прочность при растяжении, МПа	23,7	25,0	25,4	24,8	25,7
Относительное удлинение при разрыве, %	540	520	515	530	510
Относительная остаточная деформация, %	17	17	14	15	13
Коэффициент стойкости к тепловому старению (72 ч, 100 °С):					
- по условной прочности	0,51	0,62	0,65	0,64	0,66
- по относительному удлинению	0,39	0,43	0,44	0,42	0,42

Примечание: резиновые смеси подвергали вулканизации при 145 °С в течение 60 мин; массовая доля связанного стирола – 22,5 %; массовая доля антиоксиданта ВС-1 – 0,5 %; коагулянт – хлорид натрия

Note: rubber mixtures were vulcanized at 145 °С for 60 min; the mass fraction of bounded styrene is 22.5%; mass fraction of antioxidant ВС-1 – 0.5%; coagulant - sodium chloride

Показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКМ-15
 Table 4. Indicators of rubbers, rubber mixtures and vulcanizates based on SKS-30 ARKM-15 rubber

Наименование показателей	Массовое соотношение в составе МОАД масло : олигомер				
	1:0	0,75:0,25	0,5:0,5	0,25:0,75	0:1
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) -каучука	48	49	50	51	50
-резиновых смесей	67,0	70,0	69,0	68,0	70,0
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	12,2	12,4	12,8	13,0	12,9
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	24,9	25,7	25,6	26,0
Относительное удлинение при разрыве, %	490	500	510	495	480
Относительная остаточная деформация, %	15	14	13	15	14
Коэффициент стойкости к тепловому старению (72 ч, 100 °С):					
- по условной прочности	0,54	0,66	0,68	0,70	0,69
- по относительному удлинению	0,37	0,44	0,46	0,45	0,47

Примечание: резиновые смеси подвергали вулканизации при 145 °С в течение 60 мин; массовая доля связанного стирола – 22,5 %; массовая доля антиоксиданта ВС-1 – 0,5 %; коагулянт – ВПК-402

Note: rubber mixtures were vulcanized at 145 °С for 60 min; the mass fraction of bounded styrene is 22.5%; mass fraction of antioxidant ВС-1 – 0.5%; coagulant – ВПК-402

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полнота выделения каучука из латекса достигалась при расходе хлорида натрия 135-125 кг/т каучука и ВПК-402 – 2,6-2,3 кг/т каучука. Меньший расход ВПК-402 на процесс выделения каучука из латекса объясняется тем, что нейтрализационная коагуляция усиливается процессом, протекающим по мостничному механизму. Отсутствие заметного влияния массового соотношения компонентов в МОАД на расход коагулирующих агентов имеет важное практическое значение, так как в реальных промышленных масштабах не потребуется осуществлять подборку расхода коагулянта при изменении соотношений масло ПН-6 олигомер в составе МОАД.

Анализ экспериментальных данных показал, что резиновые смеси и вулканизаты, полученные на основе каучука с высоким содержанием олигомерного компонента в составе вводимой добавки, обладают более высокой устойчивостью к термоокислительному старению, не входящих в требования ТУ. Повышение устойчивости вулканизатов к

термоокислительному воздействию свидетельствует об образовании водородных связей между антиоксидантом и окисленным ССО, содержащим функциональные кислородсодержащие группы, и снижении потерь антиоксиданта в процессе получения каучуков и эластомерных композиций.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- олигомеры, синтезированные из побочных продуктов и отходов нефтехимии, можно применять в качестве пластификатора при получении маслосодержащих эмульсионных каучуков с полной или частичной заменой нефтяного пластификатора масла ПН-6;

- введение маслоолигомерноантиоксидантных добавок в процессе получения эластомерных композиций позволяет получить вулканизаты с основными показателями, соответствующими требованиям ТУ, а также повысить такой показатель, как устойчивость к термоокислительному воздействию, который возрастает с повышением содержания ССО в масляноолигомерном композите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишницкий А.С. Перспективы проведения новых разработок в промышленности РТИ. *Каучук и резина*. 2017. № 2. С. 100-102.
2. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань: Казан. гос. технол. ун-т. 2010. 506 с.
3. Бондарь Л.М., Фомина А.А. Подведение некоторых итогов работы промышленности каучуков России в 2014 году. Основные изменения в потреблении. *Каучук и резина*. 2015. № 2. С. 4-7.
4. Аксенов В.И. Производство синтетических каучуков в 2015 г. в России. Краткие итоги. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2016. № 2. С. 3-8.

REFERENCES

1. Vishnitsky A.S. Prospects for new developments in the rubber industry. *Kauchuk i Rezina*. 2017. N 2. P. 100-102 (in Russian).
2. Grishin B.S. Materials of the rubber industry (information-analytical database). Kazan: Kazan. State. Tekhnol. Un-t. 2010. 506 p. (in Russian).
3. Bondar L.M., Fomina A.A. Summing up some results of the work of the Russian rubbers industry in 2014. The main changes in consumption. *Kauchuk i Rezina*. 2015. N 2. P. 4-7 (in Russian).
4. Aksenov V.I. Manufacture of synthetic rubbers in 2015 in Russia. Brief results. *Promyshl. Proizv.i Ispol. Elastom*. 2016. N 2. P. 3-8 (in Russian).

5. Sadaka F., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.-F. Telechelec oligomers obtained by metathetic degradation of both polyisoprene and styrene-butadiene rubbers. Applications for recycling waste tyre rubber. *Polymer degradation and stability*. 2013. № 98. P. 736-742.
6. Новожилова А.И., Земский Д.Н., Курлянд С.К. Направления переработки некондиционных синтетических каучуков общего назначения. *Каучук и резина*. 2015. № 6. С. 36-38.
7. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. М.: Изд-во «Академия Естествознания». 2008. 145 с.
8. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П., Егоров В.А., Суркаев А.Л. Вторичное использование вулканизованных резиновых отходов с применением различных физико-химических эффектов. *Каучук и резина*. 2014. № 1. С. 50-53.
9. Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М.: Изд-во «Академия Естествознания». 2009. 76 с.
10. Пугачева И., Никулин С. Композиционные материалы: получение, свойства и применение. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017. 219 с.
11. Черных О.Н., Никулин С.С. Низкомолекулярные сополимеры из побочных продуктов полибутадиена в резинотехнических композициях с применением бутадиен-стирольного каучука. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2012. № 1. С. 39-42.
12. Черных О.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Наполнение эмульсионных каучуков модифицированными олигомерами из побочных продуктов нефтехимии. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2012. № 2. С. 17-20.
13. Никулин С.С., Пугачева И.Н. Олигомеры из отходов нефтехимии – наполнители эмульсионных каучуков. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2008. № 1. С. 26-32.
14. Черных О.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Получение и применение стиролсодержащего олигомера, обработанного гидропероксидом пинана. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. № 4. С. 445-452.
15. Седых В.А., Никулина Н.С., Никулин С.С. Пластификация полибутадиена олигомером, полученным на основе побочных продуктов производства растворного каучука. *Хим. технология*. 2012. № 4. С. 210-215.
16. Никулина Н.С., Стадник Л.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Утилизация отходов производства полибутадиена, содержащих 4-винилциклогексен. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. № 1. С. 49-53.
17. Дмитренко А.И., Филимонова О.Н., Вострикова Г.Ю. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции С9 отходами бутадиен-стирольного каучука и её применение для защитной обработки ДВП. *Иzv. вузов. Лесной журнал*. 2013. № 4. С. 97-105.
18. Никулина Н.С., Никулин С.С. Сополимеризация непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке очистки возвратного растворителя производства полибутадиена в присутствии хлорида алюминия. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2013. № 4. С. 41-43.
19. Никулина Н.С., Седых В.А., Никулин С.С. Наполнение низкомолекулярными содержащими стирола полимерными материалами из побочных продуктов нефтехимии полибутадиена на стадии его производства. *Фундаментальные исследования*. 2009. № 5. С. 56-58.
20. Пояркова Т.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Изд. Дом «Академия Естествознания». 2011. 124 с.
5. Sadaka F., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.-F. Telechelec oligomers obtained by metathetic degradation of both polyisoprene and styrene-butadiene rubbers. Applications for recycling waste tyre rubber. *Polymer degradation and stability*. 2013. N 98. P. 736-742.
6. Novozhilova A.I., Zemsky D.N., Kurlyand S.K. Directions for processing substandard synthetic rubbers of general use. *Kauchuk i Rezina*. 2015. N 6. P. 36-38 (in Russian).
7. Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Chernykh O.N. Composite materials based on butadiene-styrene rubbers. M.: Publishing house "Academy of Natural Reason". 2008. 145 p. (in Russian).
8. Kablov V.F., Perfiliev A.V., Shabanova V.P., Egorov V.A., Surkaev A.L. Secondary use of vulcanized rubber waste with application of various physical and chemical effects. *Kauchuk i Rezina*. 2014. N 1. P. 50-53 (in Russian).
9. Filimonova O.N. Processing and application of bottoms of rectification of styrene. M.: Publishing house "Academy of Natural History." 2009. 76 p. (in Russian).
10. Pugacheva I., Nikulin S. Composite materials: preparation, properties and applications. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017. 219 p. (in Germany).
11. Chernykh O.N., Nikulin S.S. Low-molecular copolymers from polybutadiene by-products in rubber-technical composites with the use of styrene-butadiene rubber. *Promysh. Proizv. i Ispol. Elastom.* 2012. N 1. P. 39-42 (in Russian).
12. Chernykh O.N., Pugacheva I.N., Nikulin S.S. Filling emulsified rubbers with modified oligomers from by-products of petrochemical industry. *Promysh. Proizv. i Ispol. Elastom.* 2012. N 2. P. 17-20 (in Russian).
13. Nikulin S.S., Pugacheva I.N. Oligomers from petrochemical waste - fillers of emulsion rubbers. *Promysh. Proizv. i Ispol. Elastom.* 2008. N 1. P. 26-32 (in Russian).
14. Chernykh O.N., Pugacheva I.N., Nikulin S.S. Preparation and application of a styrene-containing oligomer treated with pinane hydroperoxide. *Khim. v Interesakh Ust. Razvitiya*. 2013. N 4. P. 445-452 (in Russian).
15. Sedykh V.A., Nikulina N.S., Nikulin S.S. Plasticization of poly-butadiene by an oligomer obtained on the basis of by-products of the production of solution rubber. *Khim. Tekhnol.* 2012. N 4. P. 210-215 (in Russian).
16. Nikulina N.S., Stadnik L.N., Pugacheva I.N., Nikulin S.S. Utilization of polybutadiene waste containing 4-vinylcyclohexene. *Khim. v Interesakh Ust. Razvitiya*. 2015. N 1. P. 49-53 (in Russian).
17. Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Vostrikova G.Y. Modification of petroleum polymer resin from fraction C9 with styrene-butadiene rubber waste and its application for protective treatment of fiberboard. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Leshnoy Zhurnal*. 2013. N 4. P. 97-105 (in Russian).
18. Nikulina N.S., Nikulin S.S. Copolymerization of unsaturated compounds contained in the bottoms of the purification of the return solvent of polybutadiene production in the presence of aluminum chloride. *Promysh. Proizv. Ispolz. Elastomerov*. 2013. N 4. P. 41-43 (in Russian).
19. Nikulina N.S., Sedykh V.A., Nikulin S.S. Filling of low-molecular styrene-containing polymeric materials from by-products of petrochemistry of polybutadiene at the stage of its production. *Fund. Issled.* 2009. N 5. P. 56-58 (in Russian).
20. Poyarkova T.N. Workshop on colloid chemistry of latex. M.: Publishing House "Academy of Natural History". 2011. 124 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 04.09.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2018