

EDN: YBDGBZ

УДК 678.028; 678.7; 678.744

## Modification of Adhesive Compositions Based on Polar Rubbers with Oligomeric Unsaturated Polyketone

Vasiliy D. Voronchikhin<sup>a</sup>,  
Konstantin A. Dubkov<sup>\*b</sup> and Sergei V. Semikolenov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Reshetnev Siberian State Aerospace University  
and Siberian State Technological University*

*Krasnoyarsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Boreskov Institute of Catalysis  
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 01.10.2021, received in revised form 05.04.2023, accepted 17.05.2023

**Abstract.** The effectiveness of the use of oligomeric unsaturated polyketone obtained by the reaction of cis-1,4-butadiene rubber with nitric oxide (I) (N<sub>2</sub>O) for modification of adhesive compositions based on chloroprene rubber PS-40A and nitrile butadiene carboxylate rubber SKN-26–5 is shown. It was found that the introduction of oligomeric unsaturated polyketone containing 9.7 wt.% oxygen in the form of carbonyl groups into the composition leads to an increase in the adhesion strength of the vulcanizate--thermoplastic and vulcanizate-vulcanizate samples.

**Keywords:** adhesive composition, polychloroprene, nitrile-butadiene rubber, modification, polyketone.

**Acknowledgements.** The work was carried out within the framework of the state task of the IC SB RAS (project AAAA-A21–121011390055–8).

Citation: Voronchikhina V.D., Dubkov K.A., Semikolenov S.V. Modification of adhesive compositions based on polar rubbers with oligomeric unsaturated polyketone. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 266–275. EDN: YBDGBZ



## Модификация клеевых композиций на основе полярных каучуков олигомерным ненасыщенным поликетонем

**В. Д. Ворончихин<sup>а</sup>, К. А. Дубков<sup>б</sup>, С. В. Семиколонов<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Сибирский государственный университет науки  
и технологий имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, Красноярск*

*<sup>б</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
Российская Федерация, Новосибирск*

**Аннотация.** Показана эффективность применения олигомерного ненасыщенного поликетона, полученного путем реакции цис-1,4-бутадиенового каучука с оксидом азота (I) (N<sub>2</sub>O), для модификации клеевых композиций на основе хлоропренового каучука PS-40А и бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучука СКН-26–5. Установлено, что введение в композиции олигомерного ненасыщенного поликетона, содержащего 9,7 масс.% кислорода в виде карбонильных групп, приводит к повышению прочности склеивания образцов вулканизат-термопласт и вулканизат-вулканизат.

**Ключевые слова:** клеевая композиция, полихлоропрен, бутадиен-нитрильный каучук, модификация, поликетон.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21–121011390055–8).

Цитирование: Ворончихин В. Д., Дубков К. А., Семиколонов С. В. Модификация клеевых композиций на основе полярных каучуков олигомерным ненасыщенным поликетонем. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 266–275. EDN: YBDGBZ

### Введение

Клеевые композиции на основе полярных каучуков находят широкое применение в различных областях техники [1] для склеивания резин и других материалов [2]. Полимерную основу таких композиций могут составлять хлоропреновые каучуки в комбинации с бутадиен-нитрильными каучуками, что обеспечивает повышение их стойкости в агрессивных средах и снижение температуры стеклования [2]. Такие композиции отличаются высокой прочностью и хорошей адгезией к различным подложкам.

Перспективным методом улучшения технологических характеристик эластомерных композиций, в том числе клеевых, является их модификация с помощью низкомолекулярных соединений олигомерного типа [3, 4]. Важным условием является способность таких олигомеров совмещаться и совулканизоваться с высокомолекулярной основой композиции, а также наличие в их структуре функциональных групп, способствующих повышению адгезионных свойств композиции [5].

В качестве подобных модификаторов полифункционального действия широко используются функциональные бутадиеновые олигомеры [6]. В связи с этим значительный интерес могут представлять функциональные олигомеры нового типа – олигомерные ненасыщенные поликетоны (НПК), получаемые путем избирательного окисления (кетонизации) части двойных углерод-углеродных связей в диеновых каучуках разных типов с закисью азота (оксид азота(I),  $N_2O$ ) [7–10]. Эта реакция протекает с селективным образованием преимущественно кетонных групп, статистически распределенных в полимерной цепи, и сопровождается уменьшением молекулярной массы исходного полимера.

Олигомерные ненасыщенные поликетоны обладают комплексом важных характеристик [10]. Благодаря наличию полярных карбонильных групп, они обладают повышенной адгезией к различным материалам. Поскольку поликетоны содержат звенья с двойными  $C=C$  связями, они способны совулканизоваться с непредельными карбоцепными каучуками в процессе создания композиций различного назначения. Эти свойства позволяют использовать ненасыщенные поликетоны для модификации свойств эластомерных композиций разного состава.

Ранее [11–15] была показана перспективность применения олигомерных ненасыщенных поликетонов для модификации композиций на основе каучуков разных типов. Кроме этого, были разработаны перспективные эпоксидсодержащие клеевые составы с улучшенными свойствами на основе олигомерных ненасыщенных поликетонов НПК, отверждаемые хиноловым эфиром, для скрепления высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) (энергетических конденсированных систем) с резинотканевой подложкой [16–19].

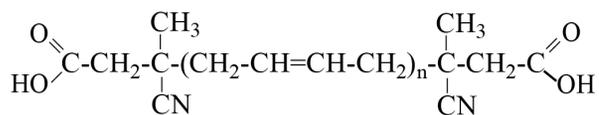
В связи с этим теоретический и практический интерес представляет оценка возможности применения олигомерного ненасыщенного поликетона, полученного путем кетонизации цис-1,4-бутадиенового каучука, для улучшения характеристик клеевых композиций на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучуков.

### Экспериментальная часть

В качестве высокомолекулярной основы исследуемых клеевых композиций использовали хлоропреновый каучук (далее полихлоропрен, ПХ) марки PS-40A (фирма Denka), получаемый сополимеризацией 2-хлор-1,3-бутадиена и серосодержащих мономеров, и бутадиен-нитрильный карбоксилатный каучук СКН-26–5 (далее СКН) (НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева, г. Воронеж), который является продуктом сополимеризации бутадиена, нитрила акриловой кислоты (24–28 масс.%) и метакриловой кислоты (около 5 масс.%).

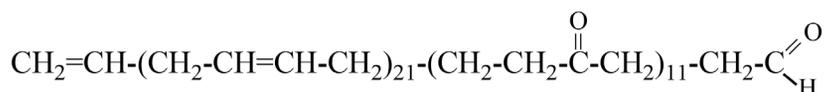
Структурирование композиций осуществляли с помощью перекисного отвердителя марки Perkadox 14–40B-GR (*n*-[ди-(*трет*-бутилперокси-изопропил)]бензол на инертном носителе, фирма AkzoNobel). Эта органическая перекись имеет температуру разложения 80 °С. Поэтому на стадии смешения композиций она не вызывает преждевременного структурирования, а при высокотемпературной вулканизации (термоотверждении) композиции обеспечивает заданную степень сшивания.

В качестве олигомерных модификаторов клеевых композиций использовали олигомерный ненасыщенный поликетон НПК-9.7 и олигомерный функциональный полибутадиен марки СКД-КТР (образец сравнения), содержащий 2.8–3.0 масс.% концевых карбоксильных групп (ФГУП «НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург):



Олигомерный ненасыщенный поликетон НПК-9.7 получали путем реакции цис-1,4-бутадиенового каучука ( $M_n=128000$ ,  $M_w/M_n=2.2$ , навеска 200 г) с  $\text{N}_2\text{O}$  (2 моль) в растворе бензола (1 л) по методике, аналогичной [7]. Реакцию проводили в реакторе-автоклаве (фирма Parr) объемом 2 л при 230 °С и давлении около 6 МПа в течение 17 ч. После окончания реакции образец НПК выделяли из раствора, отгоняя растворитель на ротационном вакуумном испарителе.

По данным методов  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (“Bruker MSL-400”) конверсия  $\text{C}=\text{C}$  связей в исходном каучуке в ходе реакции с  $\text{N}_2\text{O}$  составила 36 %, а содержание кислорода, введенного в полимер в виде  $\text{C}=\text{O}$  групп, – 9.7 масс.%. Согласно данным высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (“Waters Model 150C”) полученный образец НПК представляет собой олигомер с молекулярной массой  $M_n = 2000$  ( $M_w/M_n = 2.3$ ). Его макромолекулы содержат бутадиеновые звенья, звенья с кетонными ( $>\text{C}=\text{O}$ ) группами, статистически распределенные по цепи, а также концевые альдегидные и винильные группы и имеют следующий усредненный состав:



Контрольные (немодифицированные) клеевые композиции содержали 60 масс.ч. ПХ, 40 масс.ч. СКН и от 0 до 10 масс.ч. перекисного отвердителя. Модифицированные композиции имели аналогичный состав, но дополнительно содержали 5–10 масс.ч. олигомерного модификатора. Вулканизационно-кинетические характеристики композиций исследовали с использованием вибрационного реометра РВС-5 при температуре 120–160 °С в соответствии с ГОСТ Р 54547–2011. Прочность клеевых соединений на сдвиг определяли по ГОСТ 14759–69, а их прочность при расслаивании – по ГОСТ 28966.1–91.

### Результаты и обсуждение

Для определения оптимального состава модифицированных клеевых композиций сначала были изучены вязкостные свойства композиций, содержащих ПХ и СКН в соотношении 60:40, от 0 до 10 масс.ч. перекисного отвердителя и дополнительно 5–10 масс.ч. олигомера СКД-КТР в качестве модифицирующей добавки. Из данных табл. 1 видно, что минимальный крутящий момент и, следовательно, вязкость для всех композиций, в том числе не содержащих перекисный структурирующий агент, немного возрастает при повышении температуры от 140 до 160 °С. Это может быть следствием дополнительного термоструктурирования полимерной основы композиций, протекающего одновременно с структурированием под действием перекисного отвердителя.

Введение в композицию низкомолекулярного СКД-КТР и увеличение его содержания от 5 до 10 масс.ч. приводит к понижению минимального крутящего момента и вязкости (табл. 1), что, очевидно, является следствием увеличения доли свободного объема в полимерной матрице и уменьшения степени межмолекулярного взаимодействия. С увеличением содержания перекиси от 0 до 10 масс.ч. минимальный крутящий момент также показывает тенденцию к снижению.

Повышение температуры от 140 до 160 °С приводит к росту максимального крутящего момента (табл. 1), а также к разности между максимальным и минимальным крутящими моментами

Таблица 1. Изменение минимального и максимального крутящих моментов в клеевых композициях на основе каучуков PS-40А и СКН-26–5 (60:40), модифицированных олигомером СКД-КТР

Table 1. Change in the minimum and maximum torques in adhesive compositions based on PS-40A and SKN-26–5 rubbers (60:40) modified with the SKD-KTR oligomer

Показатель	Температура испытания	Содержание олигомера, масс.ч.	Содержание перекиси, масс.ч.		
			0	5	10
Минимальный крутящий момент, $M_{\min}$ , Н·м	140 °С	0	0.32	0.31	0.29
		5	0.27	0.25	0.24
		10	0.23	0.22	0.21
	160 °С	0	0.36	0.34	0.33
		5	0.30	0.29	0.29
		10	0.26	0.24	0.23
Максимальный крутящий момент, $M_{\max}$ , Н·м	140 °С	0	0.63	1.56	1.98
		5	0.41	1.18	1.47
		10	0.35	0.74	0.97
	160 °С	0	1.00	1.73	2.35
		5	0.75	1.42	1.91
		10	0.38	1.07	1.62
D	140 °С	0	0.31	1.25	1.69
		5	0.14	0.93	1.23
		10	0.12	0.52	0.76
	160 °С	0	0.64	1.39	2.02
		5	0.45	1.13	1.62
		10	0.12	0.83	1.39

( $\Delta M$ ), характеризующей степень структурирования композиций. Увеличение содержания перекиси также повышает максимальный крутящий момент и величину  $\Delta M$  и, следовательно, степень структурирования композиции, а увеличение содержания олигодиена снижает эти показатели.

Сопоставление значений максимального и минимального крутящего моментов, характеризующих вязкостные и упругие свойства полученных композиций, позволило определить оптимальные диапазоны содержания перекиси и олигомера, обеспечивающие получение композиций с наилучшими свойствами (рис. 1, заштрихованная область). Оптимальное содержание этих компонентов, с одной стороны, должно обеспечивать достаточно низкую вязкость композиций, которая определяет их способность растекаться по контактирующим поверхностям и, с другой стороны, обеспечивать достаточный уровень упругих свойств. Исходя из данных, представленных на рис. 1, наиболее оптимальным является содержание в клеевой композиции 5–10 масс.ч. перекисного отвердителя и 7.5–10 масс.ч. олигомерной добавки.

На следующем этапе были исследованы прочностные характеристики клеевых композиций, модифицированных добавкой 7.5 масс.ч. олигомерного поликетона НПК-9.7 и олигомера СКД-КТР, при склеивании образцов вулканизат-термопласт и вулканизат-вулканизат. В качестве вулканизата использовали резину стандартного состава на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН, а в качестве термопласта – пленку на основе полиэтилена низкого

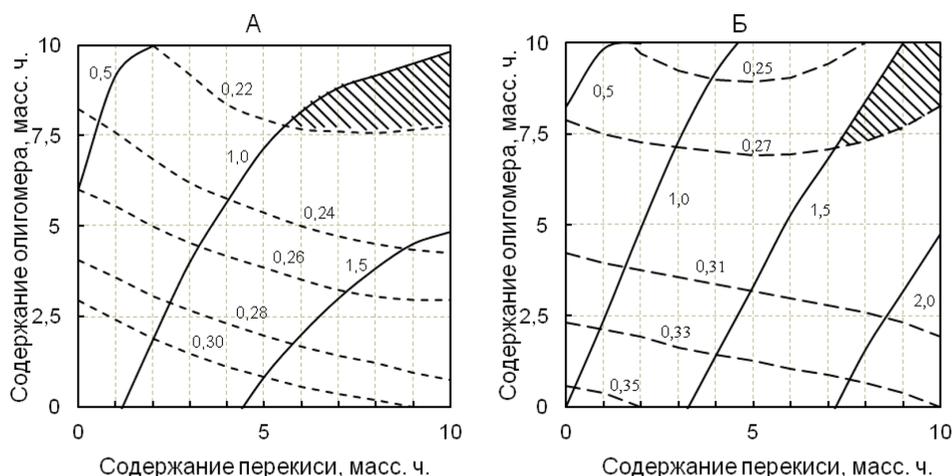


Рис. 1. Совмещенные показатели максимального (—) и минимального (---) крутящих моментов (Н·м) для клеевых композиций, модифицированных олигомером СКД-КТР, при 140 °С (А) и 160 °С (Б)

Fig 1. Combined indicators of maximum (—) and minimum (---) torques (N·m) for adhesive compositions modified with the SKD-KTR oligomer at 140 °C (A) and 160 °C (B)

давления (ПЭНД). Для этого раствор клеевой композиции в толуоле (5 %) наносили на обе склеиваемые поверхности, образцы выдерживали при комнатной температуре для испарения растворителя, плотно прижимали друг к другу и затем выдерживали 24 ч под нагрузкой 200 г/см<sup>2</sup>. В качестве образцов сравнения использовали аналогичные образцы, склеенные с помощью контрольной немодифицированной композиции (60 масс. ч ПХ, 40 масс.ч. СКН, 10 масс.ч. перекисного отвердителя) с дополнительным термоотверждением без нагрузки при 120 °С в течение 30 мин.

Данные рис. 2 показывают, что при склеивании образцов вулканизат-ПЭНД клеевые композиции, модифицированные олигомерным поликетонем (кривые 1 и 1'), обеспечивают более высокую прочность на сдвиг клеевого соединения по сравнению с композициями, модифицированными олигомером СКД-КТР (без термообработки – в 2.2–2.8 раз, после термоотверждения при 120 °С – примерно в 2 раза), а также по сравнению с контрольной немодифицированной композицией (без термообработки – в 3.4–4.3 раза, после термоотверждения при 120 °С – в 4.6–5.4 раз). В свою очередь, прочность для модифицированных композиций, содержащих олигомер СКД-КТР, после термоотверждения примерно в 2.4 раза выше по сравнению с контрольной композицией.

Самые высокие прочностные показатели клеевых соединений как на расслаивание (рис. 3А), так и на сдвиг (рис. 3Б) наблюдаются при склеивании образцов вулканизат-вулканизат с использованием модифицированных композиций, содержащих олигомерный поликетон (кривые 1 и 1'). Прочность на расслаивание (рис. 3А) для клеевых композиций, модифицированных олигомером СКД-КТР, как без термообработки (кривая 2), так и после термоотверждения (кривая 2'), оказывается примерно в 1.5 раза ниже, а прочность для контрольной композиции (точка 3') – в 1.4–1.7 раза ниже. При этом композиции, содержащие олигомер СКД-КТР, без термоотверждения (кривая 2) обеспечивают более низкую прочность на расслаивание, чем контрольная композиция (точка 3').

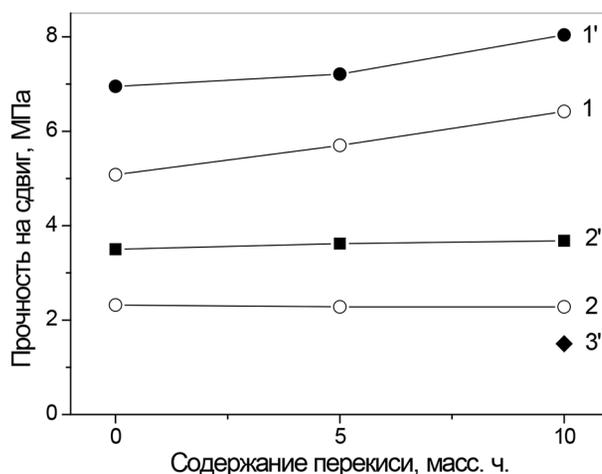


Рис. 2. Прочность на сдвиг образцов вулканизат-ПЭНД при их склеивании композициями, модифицированными олигомерами НПК-9.7 (кривые 1, 1') или СКД-КТР (кривые 2, 2'): 1, 2 – без термообработки; 1', 2' – после термоотверждения при 120 °С; 3' – контрольная (немодифицированная) композиция после термоотверждения

Fig. 2. Shear strength of vulcanizate-HDPE (low pressure polyethylene) samples glued with compositions modified with oligomers UPK-9.7 (curves 1 and 1') or SKD-KTR (curves 2 and 2'): 1 and 2 – without heat treatment; 1' and 2' – after thermosetting at 120 °C; 3' – control (unmodified) composition after thermosetting

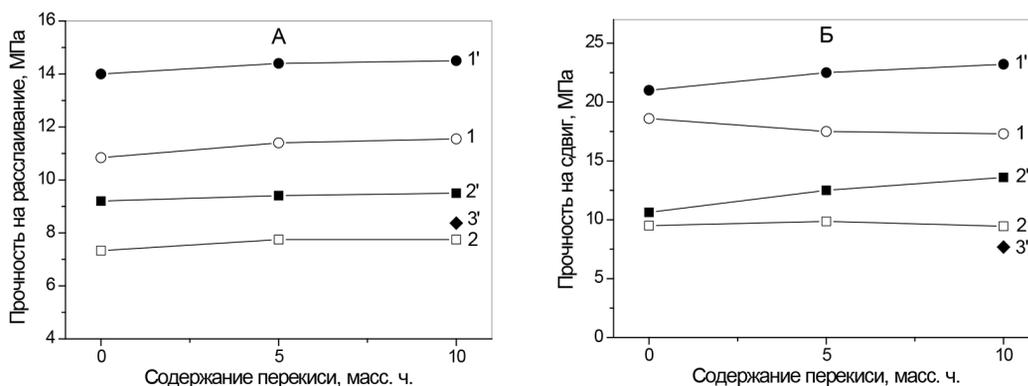


Рис. 3. Прочность на расслаивание (А) и на сдвиг (Б) для образцов вулканизат-вулканизат при их склеивании композициями, модифицированными олигомерами НПК-9.7 (кривые 1, 1') или СКД-КТР (кривые 2, 2'): 1, 2 – без термообработки; 1', 2' – после термоотверждения при 120 °С; 3' – контрольная (немодифицированная) композиция после термоотверждения

Fig. 3. Peeling strength (A) and shear strength (B) for vulcanizate-vulcanizate samples glued with compositions modified with oligomers UPK-9.7 (curves 1 and 1') or SKD-KTR (curves 2 and 2'): 1 and 2 – without heat treatment; 1' and 2' – after thermosetting at 120 °C; 3' – control (unmodified) composition after thermosetting

Прочность на сдвиг (рис. 3Б) для модифицированных поликетонном композиций, как без термообработки (кривая 1), так и после термоотверждения (кривая 1'), в 2–3 раза выше по сравнению с контрольной композицией (точка 3') и примерно в 2 раза выше по сравнению с композициями, содержащими олигомер СКД-КТР (кривые 2 и 2').

Очевидно, что повышенная эффективность скрепления системы вулканизат-вулканизат связана с возможностью совулканизации склеиваемых образцов вулканизата с полимерной

основой клеевого состава, под действием повышенной температуры и перекисного структурирующего агента. Более высокая прочность композиций, модифицированных поликетонем, вероятно, обусловлена лучшей совместимостью этого функционального олигомера, имеющего высокую концентрацию полярных карбонильных групп, с хлоропреновым и бутадиен-нитрильным карбоксилатным каучуками, составляющими высокомолекулярную основу клеевой композиции.

### Выводы

Исследованы свойства клеевых композиций на основе хлоропренового каучука PS-40А и бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучука СКН-26–5, содержащие в качестве модифицирующей добавки олигомерный ненасыщенный поликетон НПК-9.7 или функциональный олигомер СКД-КТР. На основании вулканизационно-кинетических полученных данных оптимизирован состав клеевых композиций, содержащих олигомер СКД-КТР.

Установлено, что модификация олигомерами позволяет повысить прочностные показатели клеевых соединений по сравнению с немодифицированной клеевой композицией. Показано, что самая высокая прочность склеивания образцов вулканизат-термопласт и вулканизат-вулканизат достигается при использовании клеевых составов, модифицированных олигомерным поликетонем.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Список литературы / References

- [1] Петрова А.П. Клеящие материалы. Под ред. Е.Н. Каблова, С.В. Резниченко. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. 196. [Petrova A.P. Adhesive materials. Ed. E.N. Kablova, S.V. Reznichenko. Moscow: Editorial office of the journal “Rubber and vulcanized rubber”, 2002. 196. (In Russ.)]
- [2] Третьякова Н.А. Адгезионные соединения резин на основе каучуков различной природы. Автореф. дисс. канд. тех. наук. М. 2013. Tretyakova N.A. Adhesive joints of vulcanized rubbers based on rubbers of various nature. Synopsis of thesis of candidate of technical sciences. Moscow: 2013. (In Russ.)]
- [3] Каблов В.Ф. Системная технология каучук-олигомерных композиций. X международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Олигомеры-2009: Волгоград, 7–11 сент. 2009 г. ВолгГТУ. Волгоград, 2009. 162–191.
- [4] Kablov V.F. System technology of rubber-oligomeric compositions. The X International conference “Oligomers-2009”. 7–11 September 2009, Volgograd. Book of Abstracts. 2009. P. 162–191. (In Russ.)]
- [5] Ворончихин В.Д. Методология создания каучук-олигомерных композиций. Ч. 1. Экспериментальный подход. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* 2013. 56(4), 70–75. [Voronchikhin V.D. Methodology for creating rubber-oligomeric compositions. Part 1. Experimental approach. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya (ChemChemTech)* 2013. 56(4), 70–75. (In Russ.)]

[6] Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Применение аминосодержащих олигомеров в клеевых композициях на основе хлоропренового каучука. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* 2005. 48(3), 73–74. [Keibal N.A., Bondarenko S.N., Kablov V.F. The use of amino-containing oligomers in adhesive compositions based on chloroprene rubber. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya (ChemChemTech)* 2005. 48(3), 73–74. (In Russ.)]

[7] Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 215. [Dontsov A.A., Kanauzova A.A., Litvinova T.V. Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products. Moscow: Chemistry, 1986. 215. (In Russ.)]

[8] Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Babushkin D.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A., Ivanov D.P., Zakharov V.A., Parmon V.N., Panov G.I. New reaction for the preparation of liquid rubber. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 2006. 44, 2510–2520.

[9] Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Ivanov D.P., Babushkin D.E., Matsko M.A., Panov G.I. Synthesis of functionalized liquid rubbers from polyisoprene. *Journal of Applied Polymer Science* 2009. 114(2), 1241–1249.

[10] Semikolenov S.V., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Babushkin D.E., Matsko M.A., Panov G.I. Ketonization of a nitrile-butadiene rubber by nitrous oxide. Comparison with the ketonization of other type diene rubbers. *European Polymer Journal* 2009. 45, 3355–3362.

[11] Dubkov K.A., Panov G.I., Parmon V.N. Nitrous oxide as a selective oxidant for ketonization of C=C double bonds in organic compounds. *Russian Chemical Review* 2017. 86(6), 510–529.

[12] Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Ершов Д.В., Ильин И.А., Панов Г.И. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе бутадиенового каучука. *Каучук и резина* 2009. 5. 25–28. [Voronchikhin V.D., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Ershov D.V., Il'in I.A. The effect of adding low-molecular-weight rubbers on the properties of blends and vulcanisates. part 1. The modification of composites based on butadiene rubber. *Kauchuk i rezina* 2011. 5, 25–28. (In Russ.)]

[13] Voronchikhin V.D., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Ivanov D.P., Il'in I.A. The effect of adding low-molecular-weight rubbers on the properties of blends and vulcanisates. part 2. The modification of composites based on butadiene-acrylonitrile rubber. *International Polymer Science and Technology* 2011. 38(12), 4–7.

[14] Пат. 2345101 РФ. Ворончихин В.Д., Ильин И.А., Ершов Д.В., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Панов Г.И. Способ модификации резиновых смесей и резин. Опубл. 27.01.2009. [Patent 2345101 RU. Voronchikhin V.D., Ilyin I.A., Ershov D.V., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Panov G.I. Method for modifying rubber compounds and rubbers. Publ. Date 27.01.2009. (In Russ.)]

[15] Пат. 2414486 РФ. Ворончихин В.Д., Ильин И.А., Ершов Д.В., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Панов Г.И., Способ модификации резиновых смесей и резин. Опубл. 20.03.2011. [Patent 2414486 RU. Voronchikhin V.D., Ilyin I.A., Ershov D.V., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Panov G.I., Method for modifying rubber compounds and rubbers. Publ. Date 20.03.2011. (In Russ.)]

[16] Voronchikhin V.D., Dubkov K.A., Sorochenko O.V., Ivanov D.P., Semikolenov S.V. Modification of compounds based on ethylene–propylene–diene rubbers using an oligomeric unsaturated polyketone. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020. 93(2) 197–203.

[17] Сидоров О.И., Кукина О.С., Беляков Д.А., Дубков К.А., Семиколонов С.В., Пармон В.Н., Плешаков Д.В. Крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона – нового типа реакционноспособных олигомеров. *Клеи. Герметики. Технологии* 2017. 10, 2–9. [Sidorov O.I., Kukina O.S., Belyakov D.A., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Parmon V.N., Pleshakov D.V. Adhesive composition based on unsaturated polyketone – a new type of reactive oligomers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii (Adhesives. Sealants. Technologies)* 2017. 10, 2–9. (In Russ.)]

[18] Sidorov O.I., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Evseev N.E., Belyakov D.A., Fursova O.S., Parmon V.N., Pleshakov D.V. A Study of the properties of unsaturated polyketone as a representative of new-type reactive oligomers for the development of an adhesive composition on its basis. *Polymer Science Series D* 2018. 11(2), 215–224.

[19] Сидоров О.И., Евсеев Н.Е., Дубков К.А., Семиколонов С.В., Плешаков Д.В. Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона – нового типа реакционноспособных олигомеров. *Пластические массы* 2018. 11–12. 14–21. [Sidorov O.I., Evseev N.E., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Pleshakov D.V. Polymeric materials based on unsaturated polyketone – a new type of reactive oligomers. *Plasticheskie massy* 2018. 11–12, 14–21. (In Russ.)]

[20] Sidorov O.I., Evseev N.E., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Pleshakov D.V. Investigating the properties of unsaturated polyketone with different oxygen content. *Polymer Science Series D* 2020. 13(1), 85–88.