

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЦЕПТУР РЕЗИН ДЛЯ ПОЛНОЦЕННЫХ ЗАМЕН НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА В ШИНАХ И РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

КАВУН С.М.

ООО «Кемикал Эр энд Ди», Москва-Новочебоксарск, Россия

Для формулирования закономерностей формирования структуры и состава синтетических полизопренов (СПИ) и рецептур резин с целью полноценных замен натурального каучука (НК) в производстве шин и резинотехнических изделий (РТИ) рассмотрены различия в структуре матрицы НК и СПИ производимых в Российской Федерации (РФ) марок. Критически проанализированы попытки воссоздания структуры НК путем синтеза «островных наноматричных» коллоидных структур, открытых в НК Танака (TSt), путем прививки мономера стирола (Kawahara, S et al., 2022) с включениями гомополимера нано-размеров или «вживления» фосфолипидов, аминокислот или кетонных соединений в макромолекулы СПИ (Патенты КНР, 2023-2024). Дано объяснение причин высокой когезионной прочности (КП) невулканизованных резиновых смесей (РС) на основе НК, благодаря присутствию в нем TSt. Предложен единственный на сегодня промышленно апробированный способ решения проблемы модификации СПИ для достижения замен НК. Способ включает добавление в РС на основе СПИ в закрытом смесителе при температуре  $>90^{\circ}\text{C}$  так называемого модификатора НФА на основе 4-нитрозодифениламина (4-НДФА), производства компании ООО «Кемикал Эр энд Ди», инкапсулированного парафином с высокой молекулярной массой, плавящегося и растворимого в РС при смещении. Обоснована токсикологическая безопасность применения НФА, особенно в новой выпускной форме.

Показано отрицательное влияние на свойства резин на основе СПИ отсутствующего в НК антиагломератора крошки СПИ — стеарата кальция, без которого его производство невозможно, в снижении прочности и повышении гистерезиса вулканизатов из СПИ, в сравнении с этими показателями для резин из НК, а также другие отличия в составе НК и СПИ. Дано объяснение механизма влияния этих различий в составе НК и СПИ, и предложены пути их преодоления.

Ключевые слова: натуральный каучук, НК, замена НК, синтетический полизопрен, химическая модификация, 4-нитрозодифениламин, антиагломератор, стеарат кальция, алкилбензолсульфонаты кальция.

Для цитирования: Кавун С.М. Закономерности формирования структуры и состава изопреновых каучуков и рецептур резин для полноценных замен натурального каучука в шинах и резинотехнических изделиях // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, №1, С. 3-16. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-3-16.

Поступила в редакцию 05.03.25.

Принята в печать 29.03.25.

## REGULARITIES OF FORMATION OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF ISOPRENE RUBBERS AND RUBBER FORMULATIONS FOR FULL-FLEDGED REPLACEMENTS OF NATURAL RUBBER IN TIRES AND RUBBER GOODS

КАВУН С.М.

Chemical R&D LLC, Moscow, Russia

**Abstract.** The differences between NR's and Synthetic Polyisoprene's (IR) were analyzed to suggest the reasonable ways of NR's change to IR for production in the Russian Federation Tires and Rubber Goods without logistic problems. Critically are considered the tries of artificially creating of NR as «island nano-matrix» colloid structures of Tanaka (TSt's) et.al by grafting of styrene and another monomers (Kawahara, S et al., 2022) or including Phospholipides or Aminoacides into macromolecules (Chinese patents, 2023, 2024). The explanation of the reasons of high «Green Strength» (GS) of NR Rubber Compounds (RC's) due to the presence of the TSt's, and also the only technologically possible way of the solving of the problem is suggested. This way includes the addition into the RC's at the first stage of mixing in close mixer so called NFA-modifier, of LLC «Chemical R&D» company, based on 4-nitrosodiphenylamine

(4-NDPA), encapsulated with high MW paraffin, being melt and solved in RC at this stage. Grafted to the IR's macromolecules 4-NDPA possesses with specific interaction with the functional groups at the filler surface, that provides to increase GS and improvement of a number of mechanical and dynamic properties of IR vulcanizates, nearing their properties with the same properties in the case of NR.

The differences in the composition of NR and IR include also the presence in IR of solid particles of antiagglomerator — CaSt<sub>2</sub> with MP > 150°C, as well as the presence in the technical grade of IR of the staining antioxidant of p-phenylenediamine type C789. The «tails» of stearic acid in the first case, incompatible with the polydiene matrix, disrupt the orientational crystallization, which leads to a decrease of the strength of vulcanizates, while the sorption of C789 on the active centers of the particles of Carbon Black decrease the polymer-filler interaction.

**Keywords:** NR, IR, replacement, Synthetic polyisopren, 4-Nirosodiphenyl-amin, chemical modification, antiagglomerators, alkylbensenenesulphonates.

**For citation:** Kavun S.M. Regularities of Formation of Structure and Composition of Isoprene Rubbers and Rubber Formulations for Full-Fledged Replacements of Natural Rubber in Tires and Rubber Goods. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2025, no. 1, pp. 3-16. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-3-16. (In Russ.).

До начала 2022 г. в РФ импортировалось более 110 т.т натурального каучука (НК) [1], в настоящее время — не более 90 т.т. Основное использование НК в РФ (до 70% импорта), как и во всем мире — производство шин. Из них до 60% объемов в РФ идет в цельнометаллокордные (ЦМК) шины, которыми комплектуются пяти-, шестиосные трейлеры грузоподъемностью около 20 т для перевозки крупных грузов, в том числе контейнерных, с продукцией, получаемой по импорту, сельхоз- и промышленной продукцией с большим плечом перевозок, а также автобусы и троллейбусы. Применение НК в протекторе ЦМК шин обеспечивает максимальный уровень физико-механических показателей (ФМП) и, соответственно, большой пробег при низких потерях на качение, т.е. топливоэкономичность, и высокую работоспособность, недостижимые при замене НК на синтетические полизопрены (СПИ) выпускаемых в РФ марок (СКИ-3, СКИ-5, СКИ-970).

Мощности производства этих шин на двух предприятиях РФ составляют порядка 4 млн шт/г и будут расти. Резина протектора ЦМК шин содержит в среднем 10 кг НК на шину и, таким образом, только для этой детали с содержанием НК в рецептуре более 80 м.ч.\* потребность в нем заводов-производителей в РФ составляет более 40 тыс. т в год. Кроме того, в рецептуре менее резиной-мких деталей — боковины, металлокордных каркаса и брекера этих шин, содержится от 50 до 100 м.ч. НК, что добавляет к потребности на весь объем годового выпуска ЦМК шин еще >10 тыс. т НК.

Не менее 10 тыс. т/г НК требуется для производства резиновых смесей каркаса и брекера

других групп массовых шин в РФ радиальной конструкции, в которых уже более 40 лет используются только комбинации СПИ и НК (70-75):(30-25). Без применения НК в этих деталях радиальные шины не производятся, а их выпуск в РФ составляет 35-40 млн шт. в год.

Большое количество НК содержится также в рецептурах протекторов крупногабаритных (КГШ) для тракторов и карьерных самосвалов, сверхкрупногабаритных (СКГШ) шин, сельхоз- (СХ) и авиашин (70-80 м.ч. НК и более). Хотя доля производства этой группы шин значительно меньше.

Таким образом, для обеспечения потребностей производства шин всего ассортимента в РФ на современном уровне технологии при полной загрузке мощностей необходимо 110-130 тыс. т НК. При этом суммарные мощности производства близких НК по микроструктуре СПИ разных марок в РФ составляют более 400 тыс. т в год [1]. До 2022 г. 70-80% объема произведенных СПИ экспортовалось.

Такая ситуация отражает неготовность, либо нежелание технологов-резинщиков РФ к отказу от замены НК в крупнотоннажном производстве шин и РТИ на синтетический полизопрен.

После 2022 г. экспорт российских СПИ резко упал (на 25-30%) из-за санкционных и логистических ограничений, нарушений торговых цепочек, но доля внутреннего потребления СПИ увеличилась незначительно. По тем же причинам упал и импорт НК, и невозможность его замены на отечественные марки СПИ во всех указанных выше позициях производства шин представляет для экономики РФ серьезный ущерб.

Необходимость замены НК, связанная с не- надежностью поставок этого стратегически важного сырья по вышеуказанным причинам, приз-

\*Здесь и далее м.ч. указываются из расчета на 100 м.ч. каучуков.

нается и всеми промышленно-развитыми странами мира, условия в которых меняются вследствие различных геополитических событий и состояния экономики.

Ненадежность поставок связана, в частности, и с тем, что в Бразилии, родине гевеи, грибок фитофторы погубил целые плантации [2]. Если этот грибок попадет в Юго-Восточную Азию, где в настоящее время сосредоточен основной объем ( $>15$  млн т в год) мирового производства НК, то оно окажется под угрозой. Кроме того, добыча и переработка НК из гевеи наносит огромный ущерб окружающей среде. Её плантации — серьезная причина обезлесения в связи с вырубкой лесов и истощения почв, что грозит сокращением посевных площадей и потенциальным неурожаем. Уменьшение зависимости от НК — ключевое направление для исследователей в области полимерной науки [3].

Таким образом, проблема замены НК на СПИ, или сближения свойств СПИ в резиновых смесях и резинах до уровня свойств НК является не только российской, но и общемировой.

Ранее считалось, что главная причина различий — недостаточно высокая стереорегулярность и региорегулярность СПИ в сравнении с НК. В настоящее время близкой точки зрения об отсутствии в структурах СПИ должных количеств «зародышей кристаллизации» при дефор-

мировании, придерживаются, например, авторы [1]. Однако выпуск в 2022 г. в ОАО «Синтез-Каучук» (Стерлитамак) СКИ-5 с использованием в каткомплексе гадолиния [4], снявший по существу эти различия в микроструктуре с НК, в отличие от СКИ-3 на титановом каткомплексе (содержание *цис*-1,4-звеньев 99,0–99,5 и 97–98%, соответственно), надежды на замену НК не оправдал.

Главные показатели, по которым синтетические полизопрены (СПИ) уступают НК: когезионная прочность сырых смесей и упруго-прочностные свойства резин (напряжение при 300% удлинении ( $f_{300}$ ), прочность при растяжении ( $f_p$ ), сопротивление раздиру, гистерезис и сопротивление истиранию) (рис 1) [5].

В работах японских авторов Танака (*Tanaka*) и его школы [6] показано, что эти отличия вызваны не только особенностями микроструктуры и *регио*-регулярности, сколько наличием в НК функциональных групп (ФГ) природного происхождения фосфолипидных (ФЛ) и полипептидных (ПП), возникающих в процессе биосинтеза (рис. 2). Они присутствуют в НК в виде связанных с макромолекулами в трехмерную сетку фазо-сегрегированных включений наноразмеров (далее — структуры Танака, *TSt*), способных к межмолекулярному взаимодействию внутри *нано*-фазы и с частицами

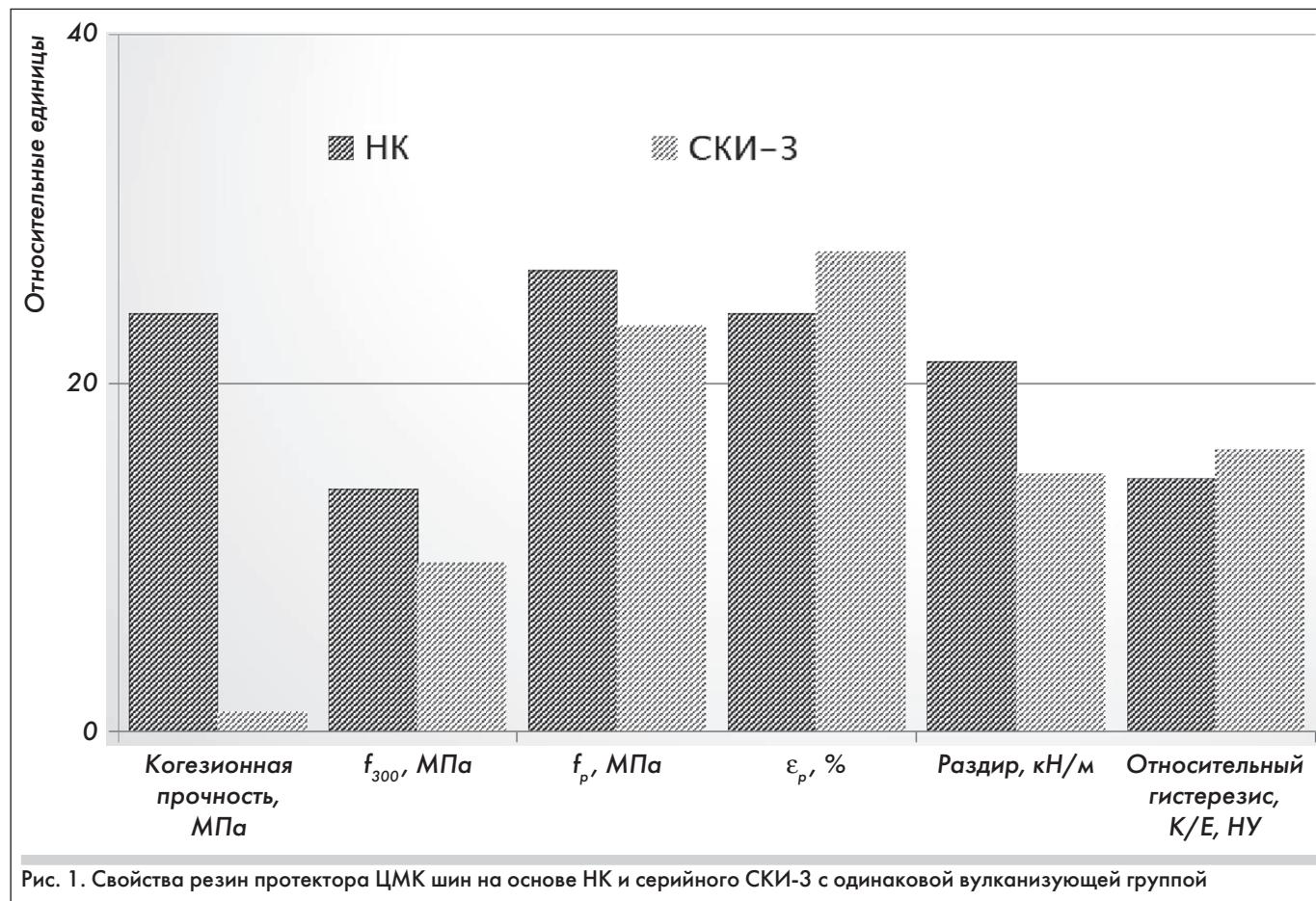


Рис. 1. Свойства резин протектора ЦМК шин на основе НК и серийного СКИ-3 с одинаковой вулканизующей группой

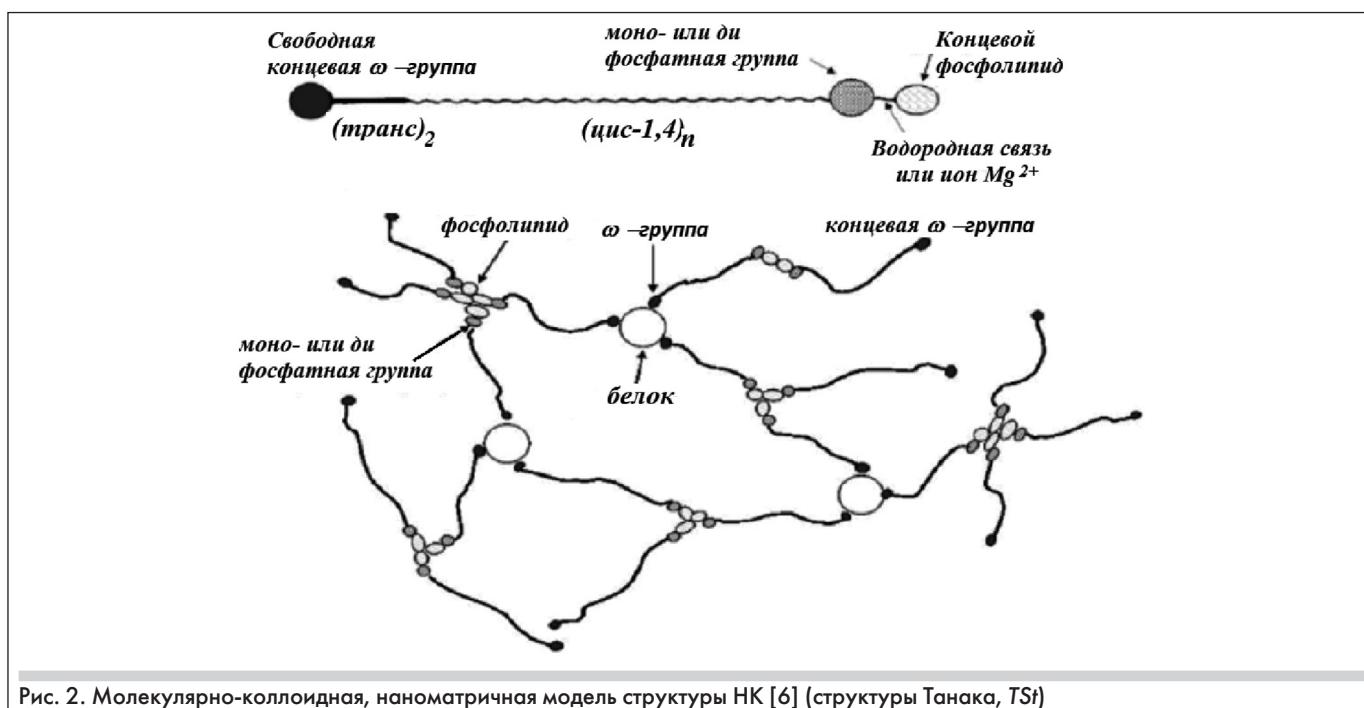


Рис. 2. Молекулярно-коллоидная, наноматричная модель структуры НК [6] (структуры Танака, TSt)

наполнителей в резиновых смесях при их изгото-  
влении.

Связи функциональных групп на концах от-  
резков макромолекул НК сравнительно невы-  
соких ММ  $(2\text{-}3)\cdot10^5$  ат.ед. с полипептидными  
включениями и/или фосфолипидами, удлиня-  
ющими цепи, обязаны слабым полярным взаи-  
модействиям магнийсодержащих функциональ-  
ных групп на их концах, либо водородным свя-  
зями между этими группами. В случае связей с

ПП эти узлы полифункциональны, то есть обра-  
зуют сетчатую структуру [6]. Узлы с вклю-  
чениями ПП наноразмеров в этой сетчатой структуре  
окружены матрицей полизопрена НК микрон-  
ных размеров, из-за чего эту модель называют  
молекулярно-коллоидной [1].

Строение трехмерной сетки НК в структурах  
Танака, TSt, объясняет одну из главных причин  
различий НК и всех СПИ в технологии их изго-  
тования и переработки — высокую термопла-  
стичность НК, что видно на рис. 3 [5], хотя авторы [6], по-видимому, не придали значения этой  
причине.

Термопластичность НК обусловлена, очевид-  
но, термолабильностью межмолекулярных свя-  
зей в узлах сетки структур Танака TSt, обязан-  
ной низким энергиями диссоциации этих свя-  
зей, прочность которых на полпорядка ниже  
(~40 кДж/моль), чем энергии ковалентных свя-  
зей С-С между *цис*-1,4-звеньями в макромолеку-  
лах СПИ (200 кДж/моль).

При переработке смесей из НК с повышением  
температуры за счет сдвиговых напряжений и  
теплообразования в смеси лабильные связи дис-  
социируют. Это обеспечивает снижение вязко-  
сти смесей на основе НК до уровня, ниже уровня  
смесей на основе СПИ (см. рис. 3), что «заши-  
щает» собственно полимерные цепи НК от меха-  
нической деструкции при переработке. После  
переработки (шприцевания, каландрования)  
и остывания полуфабрикатов из наполненных тех-  
углеродом шинных резиновых смесей при взаи-  
модействии функциональных групп на концах  
отрезков цепей НК между собой и с активными  
центрами на поверхности частиц наполнителя

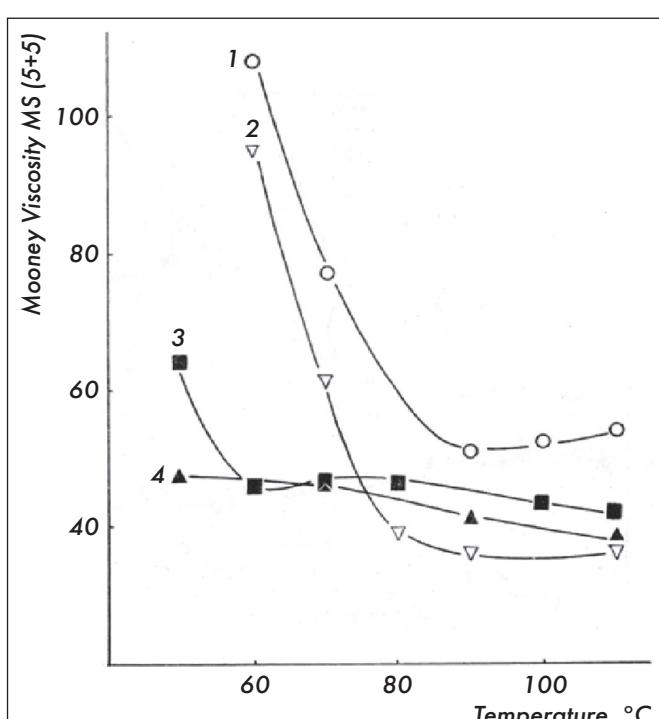


Рис. 3. Зависимость вязкости Муни НК и СПИ  
от температуры [5]:  
1 — НК, SMR5; 2 — НК, SMR5CV; 3 — *цис*-1,4-полизопрен высокой  
ММ; 4 — *цис*-1,4-полизопрен низкой ММ

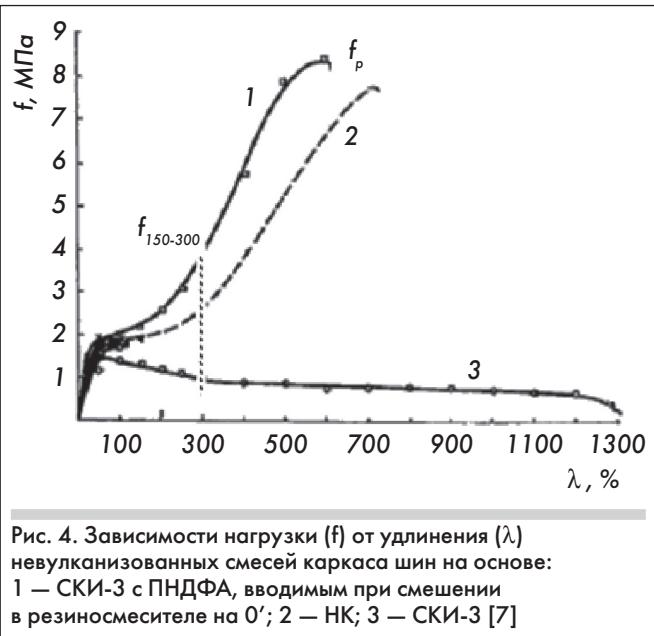


Рис. 4. Зависимости нагрузки ( $f$ ) от удлинения ( $\lambda$ ) невулканизированных смесей каркаса шин на основе:  
1 — СКИ-3 с ПНДФА, вводимым при смешении в резиносмесителе на 0'; 2 — НК; 3 — СКИ-3 [7]

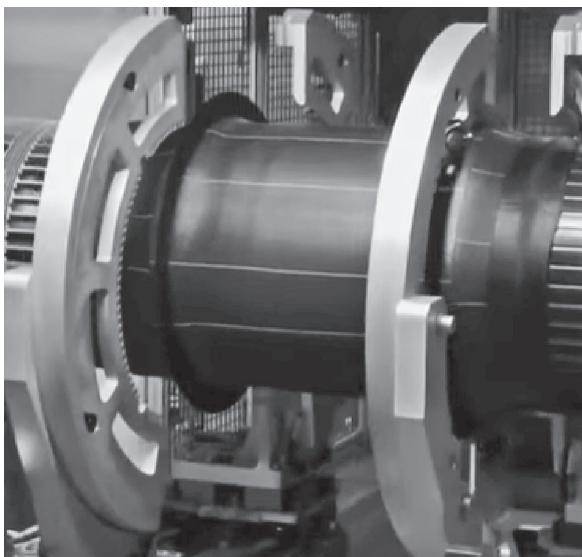
образуются новые связи, что обеспечивает возникновение когезионной прочности (КП) (Green Strength) сырых смесей.

На рис. 4 представлена зависимость нагрузки ( $f$ ) от удлинения ( $\lambda$ ) невулканизированных смесей каркаса шин, где  $f_{150-300}$  — предел пластического течения смеси или нагрузка начала второй зоны упругости при ее наличии,  $f_p$  — разрывная нагрузка [7]. Необходимая когезионная прочность обеспечивается, если  $f_p > f_{300}$ .

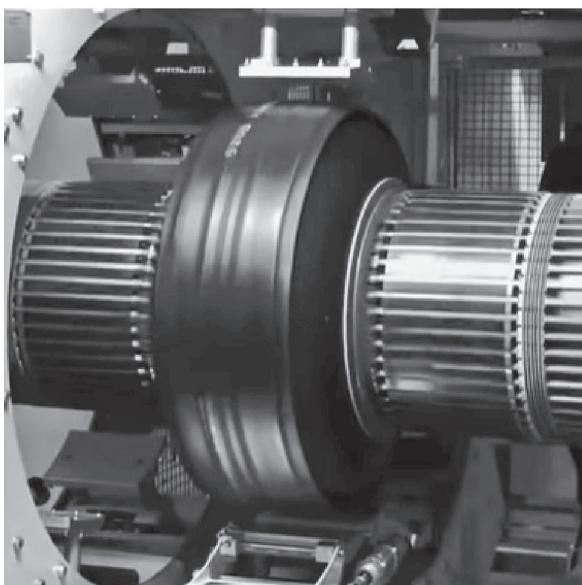
Когезионная прочность (КП) — одно из наиболее востребованных в технологии свойств, особенно в смесях, предназначенных для обрезинивания кордов для внутренних деталей радиальных шин (каркаса, брекера), которые при сборке шин испытывают деформации до 200%, и некоторых РТИ. Низкая КП приводит к дефекту «разряжения между нитями корда» на второй стадии сборки (рис. 5) и к их геометрической неоднородности, изменению размеров полуфабрикатов, что сказывается на эксплуатационном качестве шины [7,8] и затрудняет технологические операции.

Таким образом, отсутствие структур Танака  $TSt$  даже в наиболее высоко стереорегулярных неодимовом или гадолиниевом СПИ не позволяет достичь уровня КП смесей в полуфабрикатах, требуемого при сборке шин.

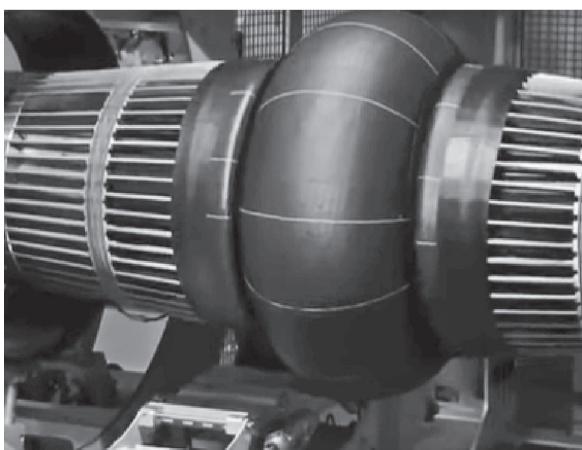
Наличие в НК функциональных групп ФЛ и ПП объясняет также и более высокие (до 40%), чем у резин на основе СПИ, показатели  $M_{300}$  при одинаковой дозировке серо-ускорительных вулканизующих систем, более высокие, чем у резин на основе СПИ, степени сшивания (на 25-30%) и показатели сопротивления раздиранию. (см. рис. 1). При этом резины на основе НК, благодаря распаду и возобновлению лабильных межмолекулярных



I стадия: наложение гермослоя



II стадия: наложение каркаса



Экспендерование каркаса на II стадии

Рис. 5. Вид первой и второй стадий сборки радиальной шины на барабане. Белые линии — проекция кордных нитей каркаса. При отсутствии когезионной прочности происходит течение смеси и возникает дефект разрежение между нитями корда в каркасе, ведущий к геометрической неоднородности шины

связей структур Танака *TSt* под действием механических напряжений имеют более высокий, чем резины на основе СПИ, гистерезис. Повышенный гистерезис приводит к диссиpации напряжений в устьях надреза в образцах при раздире, либо в устьях дефектов при много-кратном изгибе образцов с канавкой [9], что объясняет преимущества резин из НК перед резинами из СПИ по этим показателям.

По перечисленным причинам одно лишь совершенствование катализитических систем с целью достижения максимальной стерео- и региорегулярности СПИ не приведёт к сближению технологических свойств смесей на их основе и комплекса ФМП и динамических свойств резин из них со свойствами, достижаемыми в случае НК, если макромолекулы СПИ не будут модифицированы путем прививки к ним функциональных групп тем или иным способом.

В последнее время появились публикации и патенты, в которых предложены способы воссоздания молекулярно-коллоидной структуры НК. Так в работах японских ученых [3] проводилась прививка стирола, возможно, и других мономеров с функциональными группами, например, акриловых, к макромолекулам после превращения растворного СПИ в его латексную форму с заменой растворителя, внесения эмульгатора, свободно-радикального инициатора и др. добавок по механизму эмульсионной полимеризации с параллельным образованием микрогетерофазы гомополимера (схема на рис. 6).

В матрице полимера возникают подобные структурам Танака *TSt* «островки» («island

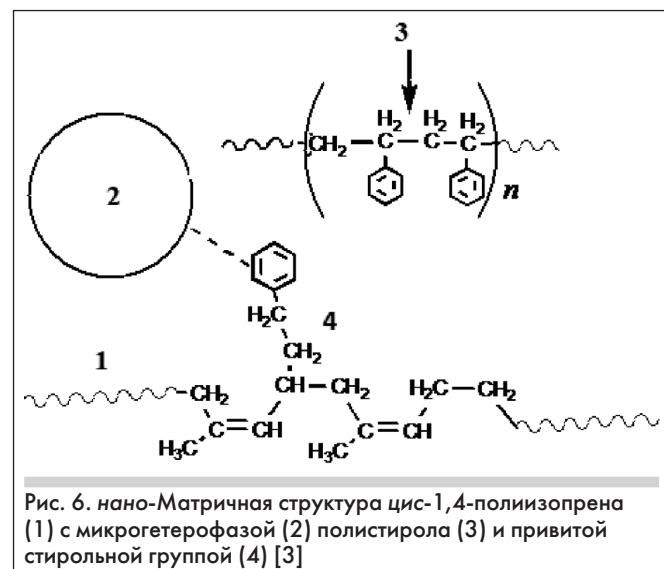


Рис. 6. нано-матричная структура цис-1,4-полиизопрена (1) с микрогетерофазой (2) полистирола (3) и привитой стирольной группой (4) [3]

*nano-matrix*) наноразмеров — узелки трехмерной сетки с образованием связей между частицами гомополимера и привитыми мономерами, имеющими взаимное сродство. В патентах китайских авторов [10] предлагается «синтетический бионический каучук», в котором молекулы фосфолипидов, аминокислот или кетонных соединений «вживлены» в макромолекулы цис-1,4-СПИ с помощью комплексов этих соединений сmono-, ди- или три-алкил-алюминием, введенных в состав обычного катализатора стереоспецифической полимеризации (схема на рис. 7).

Нет сведений о состоянии промышленного внедрения этих способов. Первый из них — громоздок и дорог, так как по существу является последовательным сочетанием двух производств — растворной полимеризации изопрена

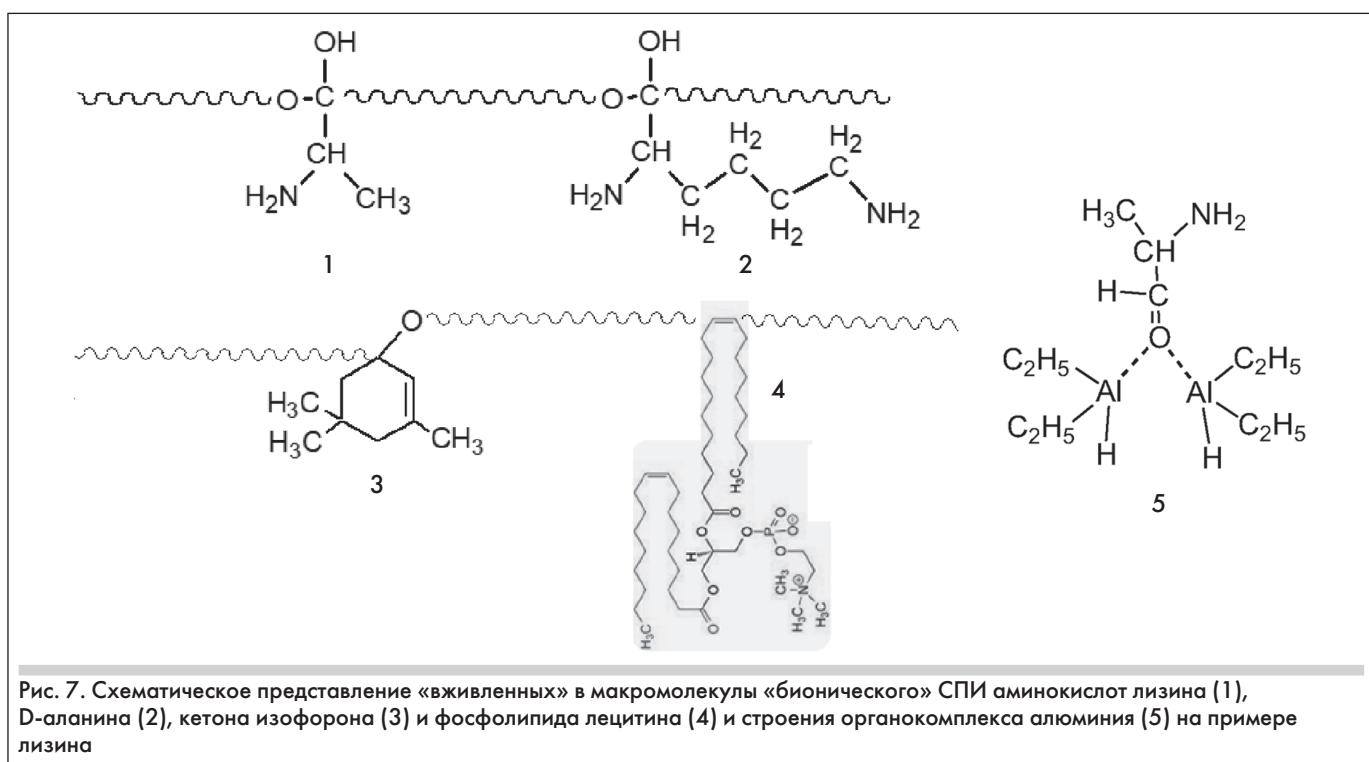


Рис. 7. Схематическое представление «вживленных» в макромолекулы «бионического» СПИ аминокислот лизина (1), D-аланина (2), кетона изофурана (3) и фосфолипида лецитина (4) и строения органокомплекса алюминия (5) на примере лизина

с переводом раствора в эмульсию СПИ и эмульсионной прививки функционализированного мономера. Второй не позволяет сохранить ФГ фосфолипидов и/или аминокислот на стадиях выделения СПИ из раствора при водно-паровой дегазации ( $100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} \geq 12$ ) из-за их гидролиза и отщепления. «Валковая» дегазация [11] ведёт к механохимической деструкции, а осаждение этанолом, как в патентах КНР [10], и его удаление испарением усложняет технологию и не позволяет отмывать остатки каткомплекса, что отрицательно сказывается на свойствах каучука при хранении.

Еще одно, на первый взгляд, несущественное различие состава НК и СПИ — присутствие в СПИ антиагломератора крошки каучука при его выделении — частиц стеарата кальция  $\text{Ca(St}_2)$ , вводимого в виде суспензии. Его ИК-спектр виден в области  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (рис. 8) тонких срезов СПИ [12]. Полосы стеариновой кислоты ( $1712\text{ cm}^{-1}$ , см. рис. 8, г) на этих спектрах нет. Противоречия этих данных с показателями ГОСТ 14925 здесь нет, так как стеариновая кислота определяется по нему опосредовано, после обработки толуол-спиртового экстракта каучука разбавленной серной кислотой, которая вытесняет стеариновую.

Высокоплавкие ( $>150^{\circ}\text{C}$ ) частицы  $\text{Ca(St}_2)$  с бахромой «хвостов» стеариновой кислоты предельной структуры, термодинамически несовместимых с полидиеновой матрицей СПИ, препятствуют ориентационной кристаллизации смесей и вулканизатов при деформировании [13]. В составе НК нет аналогов частицам  $\text{Ca(St}_2)$ , и это еще одна из причин пониженных ФМП резин из СПИ по сравнению с резинами из НК.

Попытки химической модификации макромолекул СПИ на стадии его производства, имевшие место на протяжении полувека с 1973 г. и до настоящего времени, не привели к успеху [1,14,15]. Они не вписываются в условия технологических операций производства СПИ либо из-за гидролиза привитых модификаторов на стадии дегазации крошки с высокой  $\text{pH}$  циркуляционной воды ( $\sim 12$ ) и температурой в дегазаторе, либо по причине недостаточного времени контакта модификаторов, вводимых в экспандер с отжимаемой крошкой каучука, в зоне температур выше  $130^{\circ}\text{C}$ . Поэтому авторы [15] сделали заключение: «...в России работы по модификации СПИ имеют исключительно исследовательский характер и не претендуют на промышленную реализацию, хотя проблема является злободневной и весьма актуальной в контексте возможности импортозамещения.»

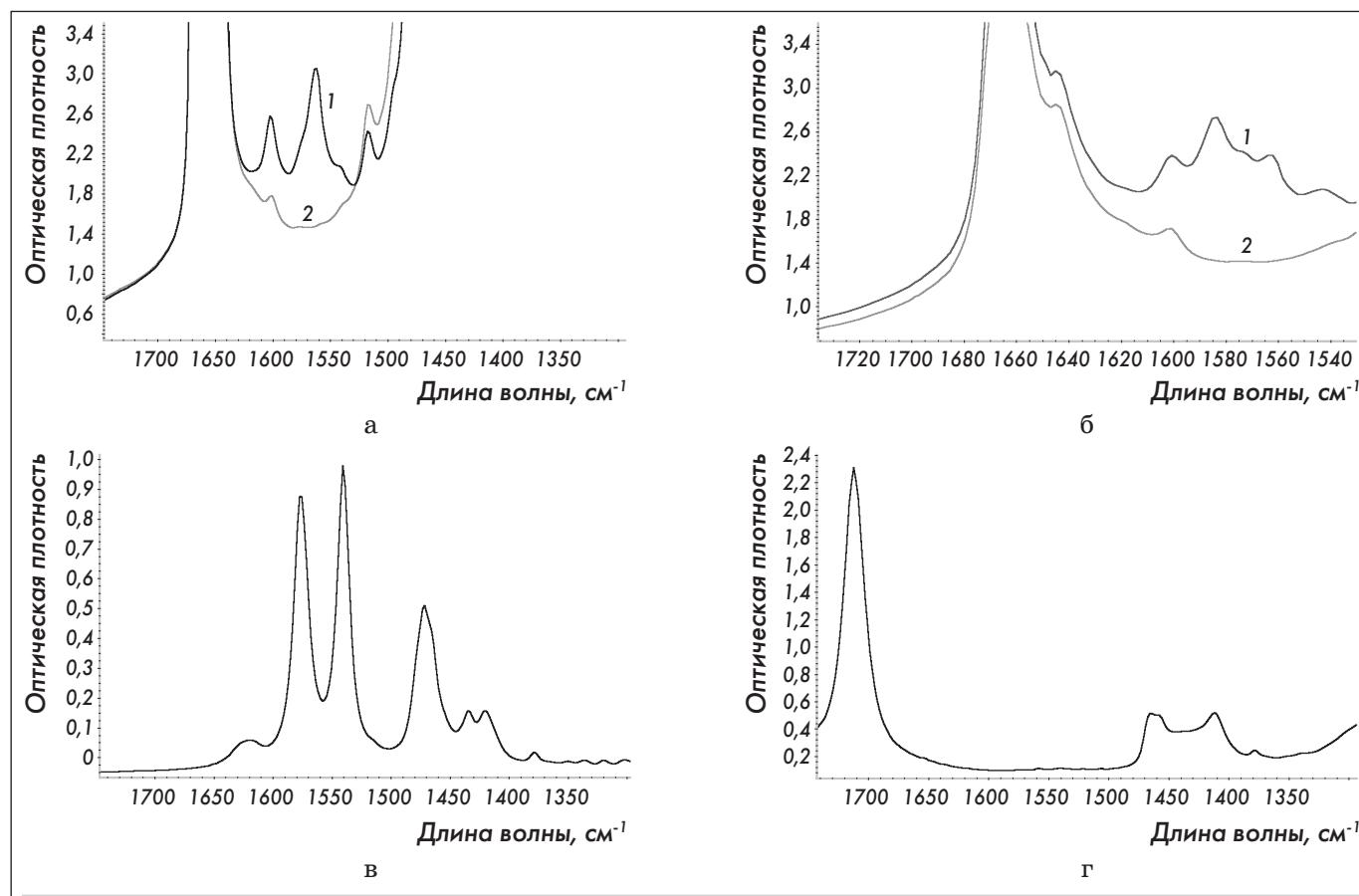
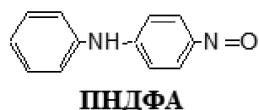


Рис. 8. ИК-спектры: а, б пленок (1 мм) каучуков между стеклами из КBr: а — СКИ-5 серийного (1), с БМ-2Р вместо суспензии  $\text{Ca(St}_2)$  (2); б — СКИ-3 серийного (1), с БМ-2Р (2); в — расплава  $\text{Ca(St}_2)$  и г — расплава стеариновой кислоты на подложке из КBr

Однако это заключение справедливо только в отношении попыток введения модификатора в полимеризат СПИ на стадии его производства, либо в оборудование отжима и сушки (экспандер).

Последний обзор по причинам различий свойств СПИ и НК [14] и попыткам их преодоления показал, что единственным технологически осуществимым способом решения этой задачи в производстве шин и РТИ является модификация СПИ не на стадии его производства, а на стадии изготовления резиновых смесей путем их обработки 4-нитрозодифенил-амином (ПНДФА).



Прививка ПНДФА к макромолекулам СПИ в начальной стадии изготовления резиновых смесей при  $t > 90-100^{\circ}\text{C}$  необратима, и на 70% приводит к образованию связанного с макромолекулами СПИ фрагмента *n*-фенилендиаминовой структуры и примерно на 30% — несвязанного с каучуком продукта восстановления ПНДФА такой же структуры. Этот механизм установлен при исследовании взаимодействия ПНДФА с макромолекулами НК методами УФ-спектроскопии и ЭПР (рис. 9-11) [16, 17].

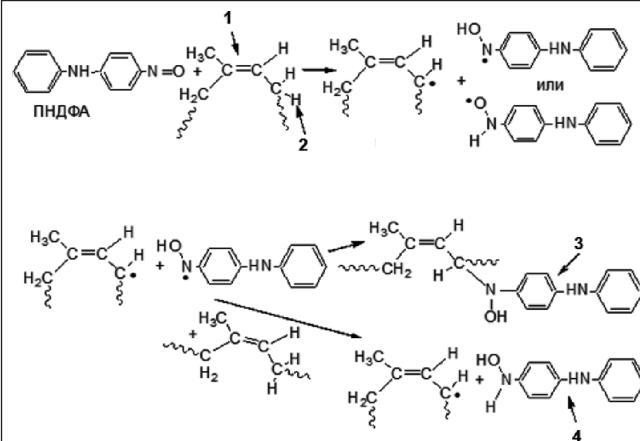


Рис. 10. Схема реакций взаимодействия макромолекул полиизопрена с ПНДФА при обработке смеси выше  $100^{\circ}\text{C}$  [16, 17]:

1 — макромолекула СПИ; 2 —  $\alpha$ -метиленовый атом углерода; 3 — связанный с СПИ ПНДФА; 4 — несвязанный с СПИ продукт восстановления ПНДФА

В наполненных техническим углеродом (ТУ) резиновых смесях на основе СПИ ПНДФА присоединяется к макромолекулам по  $\alpha$ -метиленовым атомам углерода либо статистически, либо по концам их разрывов при переработке, и образует мостичные связи разной степени прочности с кислородсодержащими электроно-акцепторными центрами на поверхности частиц ТУ за счет специфической адсорбции *n*-фенилендиами-

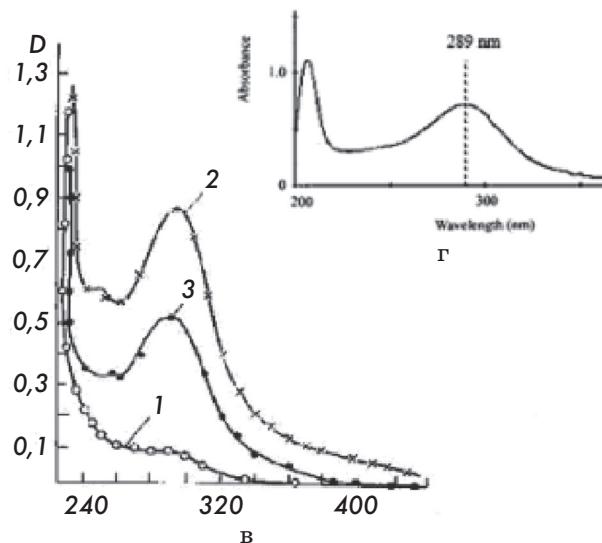
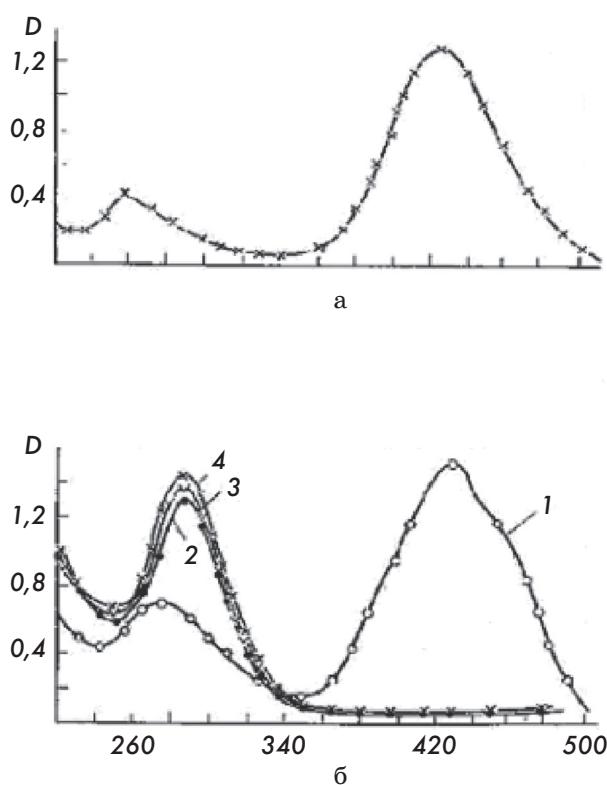
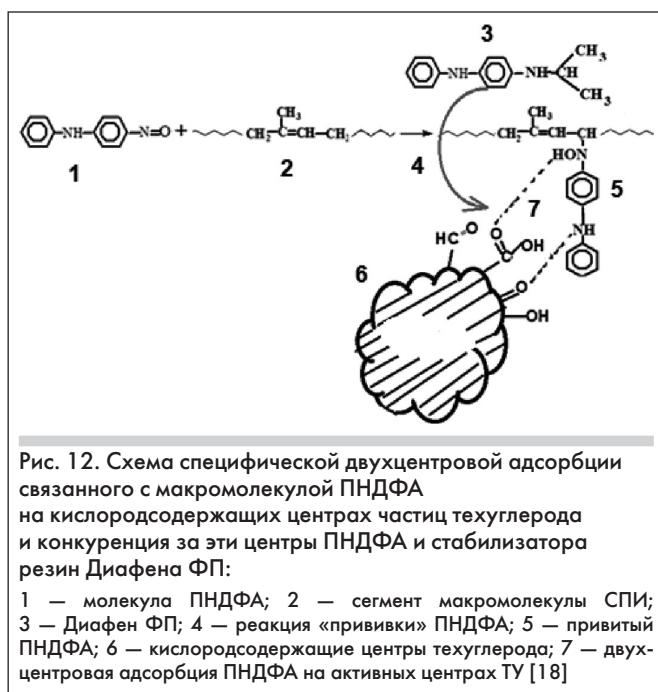


Рис. 9. УФ-спектры [16]:

а —  $10^{-2}\text{-ный}$  раствор ПНДФА в этаноле; б — экстрактов в этаноле смесей НК и ПНДФА: 1 — до прогрева, 2, 3, 4 — после прогрева при  $143^{\circ}\text{C}$  в течение 10, 40, 100 мин соответственно; в — растворов в циклогексане: 1 — исходного НК, 2 — смеси НК с 5 м.ч. ПНДФА после прогрева при  $143^{\circ}\text{C}$  в течение 100 мин, 3 — после экстракции этанолом прогретой при  $143^{\circ}\text{C}$  смеси НК с 5 м.ч. ПНДФА; г —  $10^{-2}\text{-ный}$  раствор 6PPD в этаноле [16, 17]

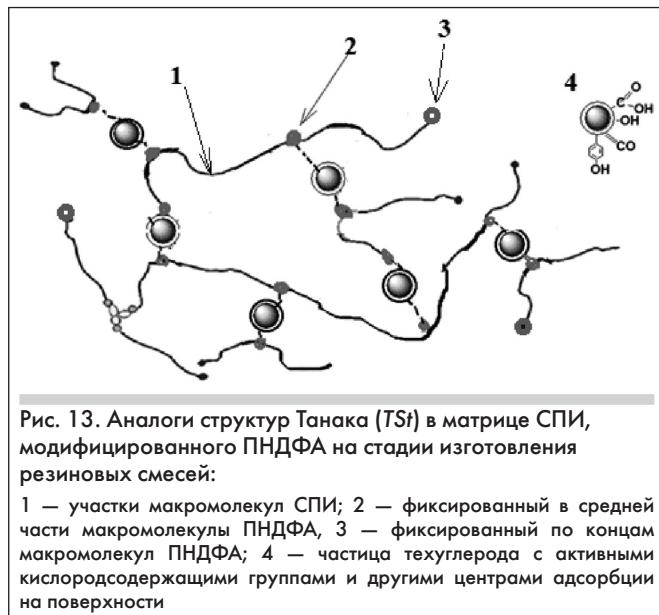


новых структур ПНДФА, что следует из работ [18,19] (рис. 12).

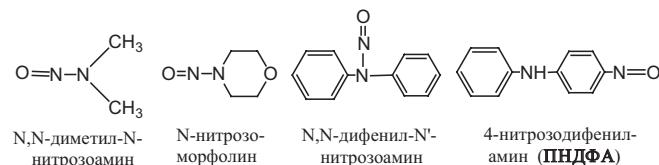


Эти контакты по существу воспроизводят узелковую трехмерную модель НК Танака (рис. 13) и обусловливают рост когезионной прочности у смесей из СПИ (см. рис. 4), улучшение диспергируемости ТУ за счёт «растаскивания» их агрегатов привитым 4-НДФА сдвиговыми напряжениями в матрице при смешении, снижение гидродинамического эффекта от исходных агрегатов ТУ и вязкости смеси, а также снижение гистерезиса и рост упругих свойств резин до уровня смесей из НК.

Применение 4-НДФА введением в резиновые смеси в производстве шин и РТИ, предложенное еще в 1972 г. [7], позднее, начиная с 1980-х гг, сдерживалось до конца 1990-х гг. опасениями канцерогенной опасности нитрозоаминов. Позднее об этом способе в научно-технической литературе РФ перестали упоминать, ввиду закрытия в начале 2000-х гг. производства стабилизатора резин Диафена ФП на Кемеровском ПАО



«Азот», в котором ПНДФА являлся полупродуктом. В 1980-1990-х гг. опасения токсичности ПНДФА явились отчасти причиной прекращения промышленного выпуска каучука СКИ-3-01, в котором ПНДФА вводился в полимеризат на стадии его производства [20]. Действительной причиной, наряду с прекращением выпуска Диафена ФП, было, однако, то, что его максимальная концентрация в каучуке в этой технологии не превышала 0,25%, чего было недостаточно. Кроме того, продукт на стадии водно-паровой дегазации и дезактивации крошки каучука попадал в стоки и не разрушался на биологических очистных сооружениях (БОС). Сам каучук СКИ-3-01 при хранении оказался нестабильным (структуролировался). В отношении же токсичности ПНДФА в 1980-х гг. укоренилось ошибочное отождествление структур действительно опасных ННА на основе низших вторичных алкиламинов (слева) и N и C-нитрозоароматических аминов (справа) [21]:



Было показано, что ННА на основе низших вторичных диалкиламинов, либо гетероциклических аминов образуются при использовании таких прекурсоров, как тиурамы, дитиодиморфолин, сульфенамид М (MOR), запрещенных к применению в западно-европейских странах, но не в Китае и не в РФ.

После 2000 г. ПНДФА исчез из списков REACH (Регламент регистрации, оценки, допуска и ограничения химических веществ ЕЭС) и списков GADLS (Декларируемых в автопромышленности

опасных химикатов), и был признан не требующим декларирования, как опасный продукт, и, следовательно, применимым в промышленности. В публикации [22] приведены количественные оценки факторов канцерогенного потенциала при оральном и ингаляционном воздействиях (SF<sub>o</sub> и SF<sub>i</sub>) для ПНДФА и N-нитрозоДФА. Они в 5-10 тысяч раз ниже, чем для ННА, образующихся из аминов, выделяющихся при вулканизации с использованием вышеуказанных ускорителей или даже прекурсоров ННА, возникающих от некоторых сочетаний пищевых продуктов. То есть, опасения 1980-х гг. в отношении ПНДФА оказались превышенными и ошибочными.

В настоящее время эти опасения устраниены полностью благодаря новой выпускной форме ПНДФА с торговым названием модификатор НФА-ц. Непосредственно сам ПНДФА имеет точку плавления 141°C, и поэтому слаболетуч. Продукт производится в виде сыпучих, непылящих и неслеживаемых гранул, в которых ПНДФА инкапсулирован в оболочку из химически инертной смеси углеводородов с  $T_{пл} \sim 70°C$ , плавящейся и растворяющейся в резиновой смеси при ее изготовлении. В такой форме НФА-ц может подаваться к смесительному оборудованию автоматизированными системами «бункер-весы-транспортер» без контакта с людьми.

Как было показано в работах 1980-90 гг. [7] введение модификатора НФА в обкладочные смеси, используемые для обрезинивания текстильного и/или металлокорда, в которых наиболее востребованным свойством является когезионная прочность, приводит к ее росту до уровня смесей на основе НК и/или его смесей с СПИ (см. рис. 4). Ни одна из марок производимых в РФ и в мире СПИ не позволяет получить такие уровни КП в резиновых смесях.

Еще одно условие сближения свойств НК и СПИ – замена в СПИ технического назначения обычно применяемого антиоксиданта (АО) класса N-алкилзамещенных *n*-фенилендиамина (С-789) на АО класса экранированных фенолов. Как и ПНДФА, С789 и применяемым в производстве шинных резин стабилизаторам класса N-алкил-N'-фенилзамещенных *n*-фенилендиамина (замещенные ПФДА) свойственна специфическая адсорбция на активных центрах ТУ [23] (рис. 14).

Конкуренция ПНДФА и замещенных ПФДА за активные центры на поверхности частиц ТУ ведет к снижению в смесях на основе СПИ с этими АО как когезионной прочности, так и некоторых ФМП. Однако эта конкуренция, как показывает опыт промышленного использования модификатора НФА до прекращения его выпуска

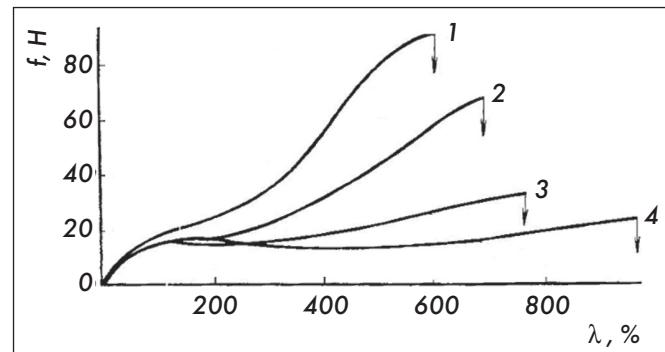


Рис. 14. Влияние Диафена ФП (IPFD) и ПНДФА на когезионную прочность (кривые нагрузка,  $f$ , Н – деформация  $\lambda$ , %) резиновых смесей на основе СКИ-3, наполненных 60 м.ч. ПМ-100, содержащих:  
1 – 0,5 м.ч. ПНДФА; 2 – 0,5 м.ч. ПНДФА + 1,0 м.ч. IPFD; 3 – без добавок; 4 – 1,0 м.ч. IPFD [18]

в 1990-х гг. мелкими сериями [24], не является препятствием его положительному действию на ряд свойств шинных резин ( $M_{300}$ , износостойкость, гистерезис,  $tg\delta$ ), что было показано дорожными испытаниями большой партии (около 250 шт. каждая) серийных и опытных грузовых шин 260R508.

#### Результаты эксплуатационных испытаний шин 260-508R (1990 г.) (дороги группы А) [24]

Показатель	Шины	
	Опытные*	Эталонные
Количество шин, шт	236	266
Пробег, тыс. км	106	102
Интенсивность износа, мм/1000 км	0,17	0,18
Сдано на восстановление, % (тыс. км)	68 (109)	66 (108)
Износ рисунка протектора, % (тыс. км)	53 (106)	59 (107)
Трещины по рисунку протектора, % (тыс. км)	3 (105)	0,4 (82)
Пробои по протектору, % (тыс. км)	5 (114)	8 (100)
Станочные испытания		
Коэффициент сопротивления качению	0,0089	0,0096
Температура в зоне протектор-брекер, °C	94	99

\*В протекторе опытных шин содержится модификатор НФА – 0,5 м.ч. и 2,0 м.ч. озонозащитного воска, в эталонных – 1,5 м.ч. Диафена ФП, 2 м.ч. Ацетонанила Р, 2,0 м.ч. воска.

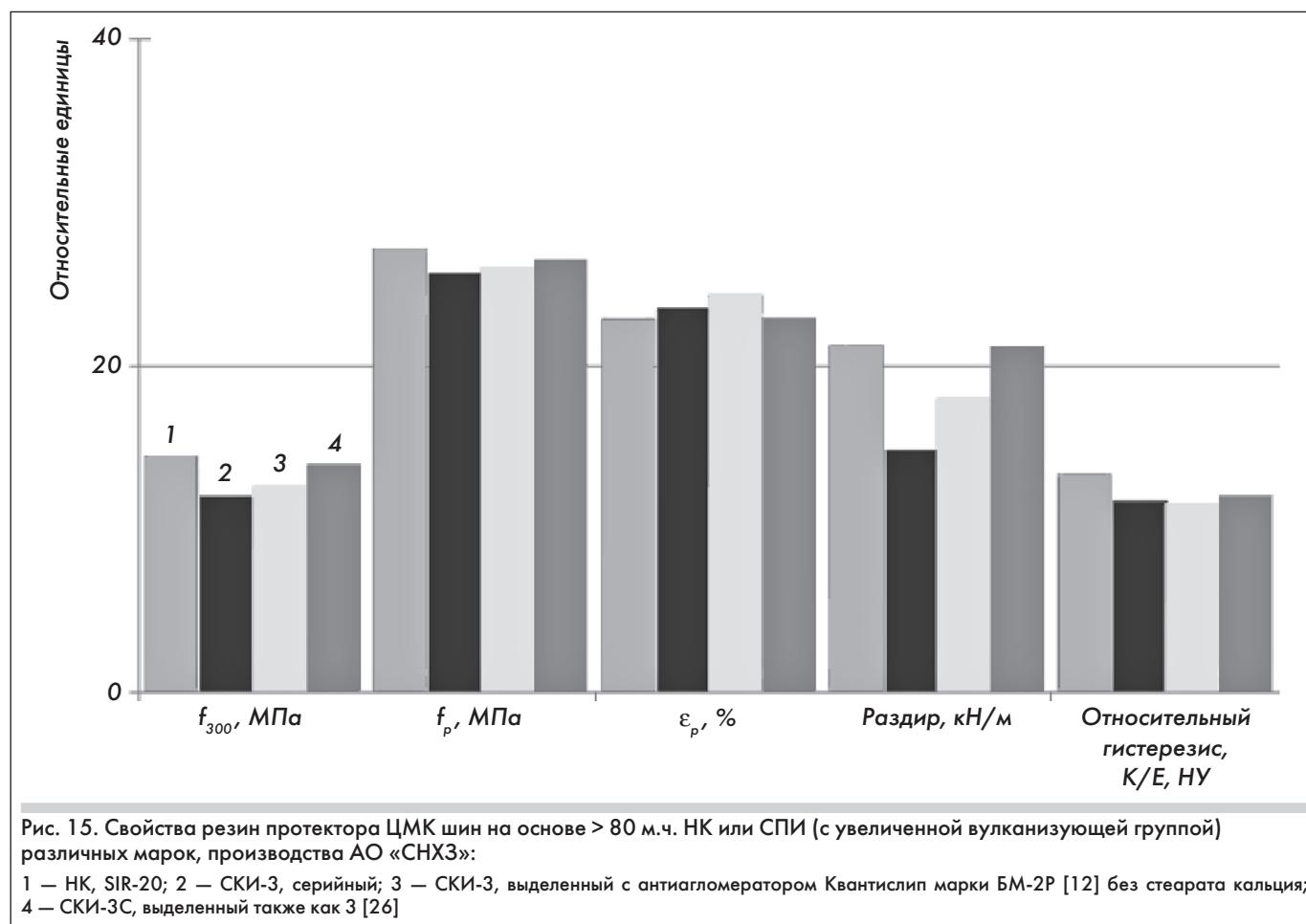
Как видно из данных таблицы, даже исключение из резины протектора стабилизаторов при использовании в ней 0,5 м.ч. ПНДФА и 2 м.ч. озонозащитного воска не сильно сказалось на ее атмосферостойкости в тяжелых условиях эксплуатации в 1990 г. (южная граница СССР, в районе Термеза), при общем пробеге опытных шин на 4% превосходящем серийные, что значимо при столь большой выборке – около 250

шин каждого состава. Только у 3% снятых после пробега опытных шин обнаружены трещины атмосферного старения в канавках почти полностью истертой беговой дорожки, причем 85% этих шин подлежали восстановительному ремонту. Потери на качение в опытных шинах, измеренные при стендовых испытаниях, были существенно ниже, чем у серийных (0,0089 и 0,0096), а температуры при обкатке в зоне протектор-брекер, соответственно 94 и 99°. При этом следует учесть, что в общих потерях на качение тяжелых грузовых шин доля потерь в протекторе составляет в среднем 40% [25]. Это означает, что при использовании в протекторе таких шин, вместо НК СПИ с модификатором НФА достигаются существенно более низкие потери, как за счет перехода на СПИ, так и особенно, с введением модификатора НФА.

С учетом приведенных выше результатов исследований были изготовлены и изучены свойства резин протектора современных тяжелых грузовых ЦМК шин на основе > 80% НК (потребность в котором только по этой позиции составляет в РФ до 50% импорта НК), и таких же резин на основе СПИ разных марок (СКИ-3, СКИ-3С), производства ОАО «Синтез-Каучук» (Стерлитамак), выделенных с использованием  $\text{Ca(St)}_2$  и/или с не содержащим  $\text{Ca(St)}_2$  антиагло-

мератором, и заправленных С789 и/или фенольными АО. Отметим, что каучук СКИ-3С нетехнического назначения, светлой марки был для этих целей выпущен второй группы, подобно обычно используемому в производстве шин серийному темнеющему СКИ-3 с вязкостью Муни  $70\pm1$ , для снижения деструкции при переработке по сравнению каучуками первой группы. Дозировка серо-ускорительной группы в опытных резинах с целью выравнивания показателя  $M_{300}$  опытных и эталонных резин была увеличена на 25%, а содержание стабилизатора 6РРД снижено с 2,5 до 1,5 м.ч. По комплексу механических свойств резина протектора ЦМК шин на основе СКИ-3С, выпущенного без использования  $\text{Ca(St)}_2$ , вплотную приблизилась к эталону на основе НК, при снижении относительного гистерезиса на 10% [26] (рис. 15).

При этом опытная резина не отличалась или превосходила серийную на основе темнеющего СКИ-3 по уровню сопротивления старению и озоностойкости [13]. Такие же резины на основе серийного СКИ-3 с аминным АО С789, способным сорбироваться на техуглероде, как и резина на основе серийного СКИ-3, выделенная со стеаратом кальция  $\text{Ca(St)}_2$ , заметно уступали резине из НК и опытной резине из СКИ-3С без  $\text{Ca(St)}_2$  по комплексу ФМП (по  $M_{300}$  и прочности



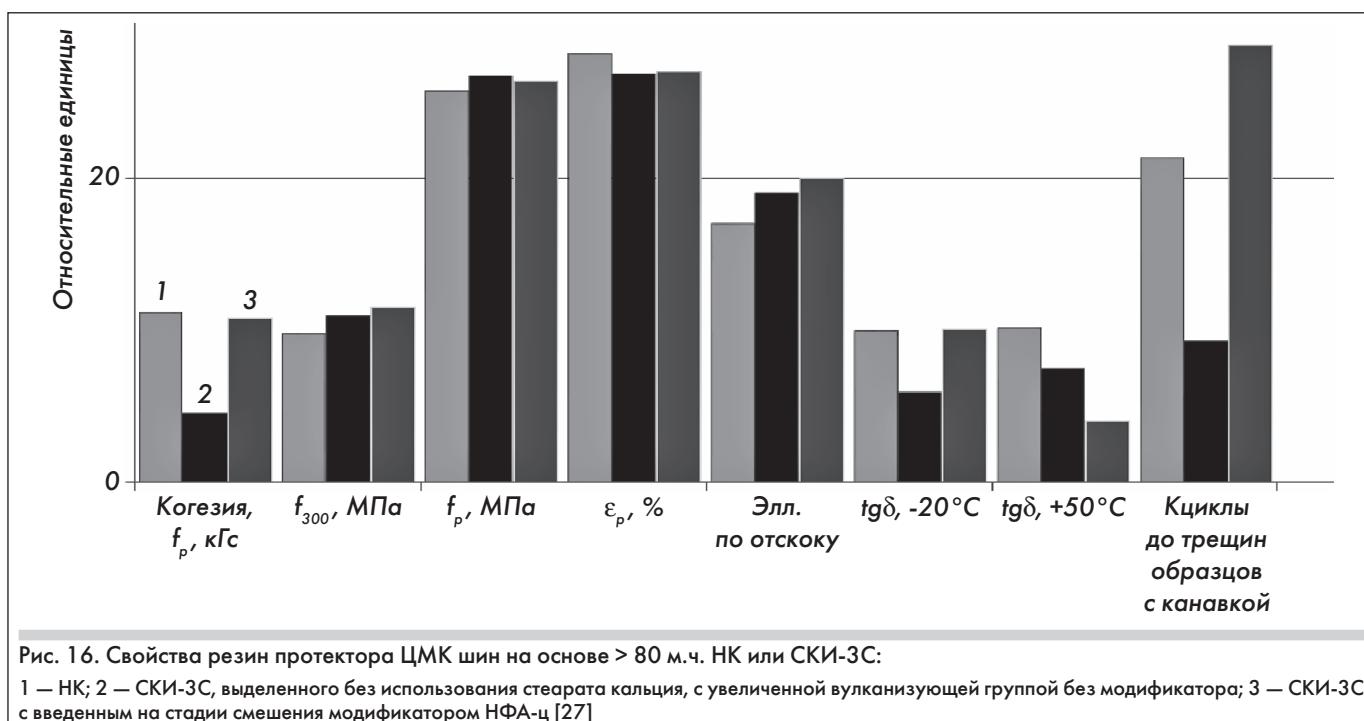


Рис. 16. Свойства резин протектора ЦМК шин на основе &gt; 80 м.ч. НК или СКИ-3С:

1 — НК; 2 — СКИ-3С, выделенного без использования стеарата кальция, с увеличенной вулканизующей группой без модификатора; 3 — СКИ-3С с введенным на стадии смешения модификатором НФА-ц [27]

при растяжении). По сопротивлению образованию и росту трещин при многократном изгибе образцов с канавкой опытная резина все же незначительно уступала серийной на НК [13]. При дополнительном введении в эту резину, разработанную на основе найденных закономерностей, модификатора НФА, появилось дополнительное преимущество — повышение показателя сопротивления образованию трещин при многократном изгибе образцов с канавкой, что необходимо для протектора шин (рис. 16).

Одновременно в опытной резине протектора наблюдалось существенное на 20-40% снижение гистерезиса и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при температурах от +50 до +60°, что, как указывалось выше [25], позволит существенно снизить потери на качение и повысить топливоэкономичность шины. При этом величина  $\text{tg}\delta$  при температурах от 0 до минус 20°C, связанная с уровнем сцепления протектора шины с мокрым и обледенелым дорожным покрытием, в опытной резине не отличалась по этому показателю от серийной на основе НК.

Таким образом, найдены закономерности максимального сближения свойств резиновых смесей и резин на основе отечественных марок СПИ с этими же свойствами для смесей и резин на основе НК, которые включают:

- применение на первой стадии смешения модификатора НФА-ц в безопасной выпускной форме инкапсулированных инертным веществом гранул ПНДФА;
- использование СПИ второй группы пластичности с вязкостью Муни по ГОСТ 14925 70±1 ед., заправленного антиоксидантами класса экран-

нированных фенолов, вместо АО С789 класса N,N'-замещенных ПФДА; каучук должен быть омологирован для технического применения;

- использование при выделении СПИ в качестве антиагломератора, вместо супензии  $\text{Ca}(\text{St})_2$ , продуктов Антислип КРД, выпускаемых компанией ООО «Кемикал Эр энд Ди», не содержащих в своем составе  $\text{Ca}(\text{St})_2$ ;
- повышение дозировок в смесях на основе СПИ серо-ускорительной группы на 10-25%.

Установленные закономерности, иллюстрированные приведенными примерами, дают основание считать возможным значительное (до 80%) импортозамещение НК для использования в производствах РТИ и шин.

При этом применение НК в изделиях медицинского, пищевого и бытового назначения с потребностями не выше 5-10% от существующего уровня импорта сохранится, пока не будут освоены способы его замен на полимеры других классов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев В.Л., Липатова А.А. К столетию с начала работ в СССР и РФ по замене натурального каучука синтетическим. Часть 2 // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2024, № 2, С. 7-10. DOI: 10.24412/2071-8268-2024-2-3-6.
2. Америк А.Ю., Мартиросян Л.Ю., Мартиросян В.В., Мартиросян Ю.Ц. *Parthenium argentatum* A. Gray, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin и *Scorzonera tau-saghyz* Lipsch. et Bosse как альтернативные источники натурального каучука: нужны ли они нам? (обзор) // Сельскохозяйственная биология, 2022, том 57, № 1, С. 3-26. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.1.3rus.
3. Kawahara, S et al. Synthetic Rubber with the Tensile Strength of Natural Rubber // ACS Applied Polymer Materials. 2022 4 (4). P.2323.

4. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Да., Шурупов О.К., Васильев В.А. Натуральный и синтетический *цис*-полиизопрены часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства ОАО «Синтез-Каучук» // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2020, № 3-4, С. 46-55. DOI: 10.24412/2071-8268-2020-3-4-45-55.
5. Bristow G.M., Cunneen J.I., Mullins. Comparison Properties and Performance of Natural Rubber and Synthetic Cis-Polyisoprene // NR Technology. — 1973. V. 4. № 2. P. 16.
6. Yasuyuki Tanaka, Lucksanaporn Tarachiwin. Recent advances in structural characterization of Natural Rubber // Rubber Chemistry and Technology. — 2009. — V. 82, № 3, P. 283-314.
7. Кавун С.М., Лыкин А.С., Федорова Т.В., Малев М.Н. Применение *п*-нитрозо-дифениламина для повышения когезионной прочности резиновых смесей и стабилизации резин из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1972. — № 9. — С. 44-48.
8. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: ООО «НТИ «НИИШП», 2008. — 332 с.
9. Lake J.R. Mechanical Fatigue // Rubber Chemistry & Technology. — 1972. — V. 5. — P. 249-255.
10. Патенты, СН 113861231 А, 2021; СН113861323В, 2023; СН 113929803А 2024.
11. Золотарев В.Л. Еще раз о безводной дегазации синтетических каучуков растворной полимеризации // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2014. — № 2. — С. 22-24.
12. Кавун С.М., Горячев Ю.В., Меджидовский А.С., Коссо Р.А., Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Соколовский А.А., Литвинова И.А., Гамлицкий Ю.А. О влиянии антиагломераторов (стearat кальция, KVANTISLIP® — BM-2Р) на свойства резин из каучуков СКИ-3, СКИ-5 // Каучук и резина. — 2019. — Т. 78. — № 1. — С. 22-27.
13. Кавун С.М., Королев Н.А., Меджидовский А.С., Соколовский А.А. О различиях прочностных свойств и стойкости к старению резин протектора ЦМК шин на основе НК и различных марок СКИ-3 // Каучук и резина. — 2022. — Т. 81. — № 5. — С. 222-228.
14. Кавун С.М. Перспективы замены НК в шинах синтетическим полизопреном // Каучук и резина. — 2024. — Т. 83. — № 4. — С. 22-227.
15. Ахметов И.Г., Васильев В.А., Насыров И.Ш., Аззамов Р.З. Химическая модификация изопренового каучука // Каучук и резина. — 2023. — Т 82. — №3. — С. 130-139.
16. Кавун С.М., Федорова Т.В., Акиньшина Г.И., Тарасова З.Н., Ходжаева И.В. О взаимодействии *п*-нитрозодифениламина с изопреновым каучуком // Высокомолекулярные соединения. — 1973. — Т. 15А. — № 10. — С. 2378.
17. Кавун С.М., Шанкин С.Н. Исследование свободно-радикальных реакций при модификации полизопрена ПНДФА // Высокомолекулярные соединения. Т.А XXI. — 1979. — № 5. — С. 1026-1029.
18. Токарева М.Ю., Алексеева И.К., Кавун С.М., Лыкин А.С. О причинах изменения эффективности действия *п*-нитрозодифениламина и стабилизаторов класса *п*-фенилендиаминов в наполненных резинах из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1980. — № 11. — С. 13.
19. Токарева М.Ю., Кавун С.М., Лыкин А.С. Андреев Л.В. О кинетических закономерностях хемосорбции стабилизаторов производных *п*-фенилендиамина в наполненных техническим углеродом резиновых смесях и вулканизатах // Каучук и резина. — 1984. — № 9. — С. 4-8.
20. Патент USSR 594126, 1976. Способ получения стабилизированного *цис*-1,4-полизопрена.
21. Канцерогенные *N*-нитрозосоединения — действие, синтез, определение. Материалы 1-го Симпозиума. 25 окт. 1973. / Ком. по канцерог. веществам и мерам профилактики при Гл. сан.-эпидемиол. упр. МЗ СССР. Ин-т эксперим. и клинич. медицины МЗ ЭССР. Ред. коллегия: Г.О. Лоогна (отв. ред.) и др. Таллин, 1973. — 91 с.
22. Степанова Н.В., Валеева Э.Р., Фомина С.Ф. Оценка канцерогенного риска для здоровья населения при воздействии химических веществ. Казань: К(П)ФУ. ИФМиБ. — 2016. — 128 с.
23. Алексеева И.К., Кавун С.М., Лыкин А.С., Токарева М.Ю. Об антагонизме аминных стабилизаторов и С-нитрозо-ароматических аминов при модификации резин из СКИ-3 // Каучук и резина. — 1977. — № 3. — С. 26-31.
24. Королева Т.А., Кавун С.М., Сахновский Н.Л., Ельшевская Е.А., Львова Т.М. Технологические и технические свойства протекторных резин, модифицированных ПНДФА // Каучук и резина. — 1991. — № 12. — С. 5.
25. Сахновский Н.Л., Пичугин А.М., Хромов М.К., Королева Т.А. Зависимость потерь на качение грузовых радиальных шин с металлокордом в каркасе и брекере от упруго-гистерезисных свойств и состава протекторных резин (Сообщение I) // Каучук и резина. — 1992. — № 5. — С. 35-39.
26. Кавун С.М., Королев Н.А., Меджидовский А.С. Сравнение свойств резин протектора грузовых цельнометаллокордных шин на основе НК и различных марок СКИ-3 // Каучук и резина. — 2021. — Т. 80, № 5. — С. 236-240.
27. Кавун С.М. Закономерности формирования структуры и состава изопреновых каучуков и рецептур резин для полноценных замен НК в шинах и РТИ // Материалы докладов XIII Всероссийской конференции «Каучук и Резина-2025: традиции и новации». М: Изд-во «Каучук и резина», 2025. — 200 с.

## REFERENCES

1. Zolotarev V.L., Lipatova A.A. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2024, no. 2, pp. 7-10. (In Russ.). DOI: 10.24412/2071-8268-2024-2-3-6.
2. Amerik A.Yu., Martirosyan L.Yu., Martirosyan V.V., Martirosyan Yu.Ts. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2022, vol. 57, no. 1, pp. 3-26. (In Russ.). DOI: 10.15389/agrobiology.2022.1.3rus.
3. Kawahara. S et al. Synthetic Rubber with the Tensile Strength of Natural Rubber. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, 4 (4), p. 2323.
4. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Vasiliev V.A. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2020, no. 3, pp. 46-55. (In Russ.). DOI: 10.24412/2071-8268-2020-3-4-45-55.
5. Bristow G.M., Cunneen J.I., Mullins. Comparison Properties and Performance of Natural Rubber and Synthetic Cis-Polyisoprene. *NR Technology*. 1973, vol. 4, no. 2. p. 16.
6. Yasuyuki Tanaka, Lucksanaporn Tarachiwin. Recent advances in structural characterization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 2009, vol. 82, no. 3, pp. 283-314.
7. Kavun S.M., Lykin A.S., Fedorova T.V., Malev M.N. Primereniye *p*-nitrozo-difenilamina dlya povysheniya kogezionnoy prochnosti rezinovyykh smesey i stabilizatsii rezin iz SKI-3 [Application of *p*-nitroso-diphenylamine to increase the cohesive strength of rubber compounds and stabilize rubbers from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1972. No. 9. pp. 44-48. (In Russ.).
8. Pichugin A.M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Materials science aspects of tire rubber creation]. Moscow, NTTS NIISHP Publ., 2008, 332 p. (In Russ.).
9. Lake J.R. Mechanical Fatigue. *Rubber Chemistry & Technology*. 1972, vol. 5, pp. 249-255.
10. Pat., СН 113861231 А, 2021; СН113861323В, 2023; СН 113929803А 2024.
11. Zolotarev V.L. Yeshche raz o bezvodnoy degazatsii sinteticheskikh kauchukov rastvornoy polimerizatsii [Once again on anhydrous degassing synthetic rubber solution polymerization]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2014, no. 2, pp. 22-24. (In Russ.).
12. Kavun S.M., Goryachev Yu.V., Medzhidovskiy A.S., Kosso R.A., Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Sokolovskiy A.A., Litvinova I.A., Gamlitskiy Yu.A. Ovliyanii antiaglomeratorov (stearat kal'tsiya, KVANTISLIP® — BM-2R) na svoystva

- rezin iz kauchukov SKI-3, SKI-5 [Effect of anti-agglomerates (calcium stearate, KVANTISLIP® — BM-2R) on the performance of SKI-3, SKI-5 rubbers]. *Kauchuk i Rezina*. 2019, vol. 78, no. 1, pp. 22-27. (In Russ.).
13. Kavun C., Korolev H., Medjibovsky A. and Sokolovsky A. O razlichiyakh prochnostnykh svoystv i stoykosti k stareniyu rezin protektora TSMK shin na osnove NK i razlichnykh marok SKI-3 [Mechanical properties, Aging and Outdoor Cracking Resistance of Heavy Duty Tread for Truck and Bus Steelcord Radial Tires, Based on NR and on Synthetic Polyisoprenes of Various Brands]. *Kauchuk i Rezina*. 81, 5 (Nov. 2022), 232-238. (In Russ.).
14. Kavun C. Perspektivy замены NK v shinakh sinteticheskim poliizoprenom [The Prospects of Replacement of NR in Tires with Synthetic Polyisoprene]. *Kauchuk i Rezina*. 83, 4 (Aug. 2024), 220-227. (In Russ.).
15. Akhmetov I.G., Vasil'yev V.A., Nasyrov I.SH., Agzamov R.Z. Khimicheskaya modifikatsiya izoprenovogo kauchuka [Chemical Modification of Isoprene Rubber]. *Kauchuk i Rezina*. 2023, vol. 82, no. 3, pp. 130-139. (In Russ.).
16. Kavun S.M., Fedorova T.V., Akin'shina G.I., Tarasova Z.N., Khodzhayeva I.V. O vzaimodeystvii p-nitrozodifenilamina s izoprenovym kauchukom [On the interaction of p-nitrosodiphenylamine with isoprene rubber]. *Polymer Science U.S.S.R.* 1973, vol. 15A, no. 10, pp. 2378. (In Russ.).
17. Kavun S.M., Shankin S.N. Issledovaniye svobodnoradikal'nykh reaktsiy pri modifikatsii poliizoprena PNDFA [Study of free radical reactions during modification of polyisoprene with PNDFA]. *Polymer Science U.S.S.R.* T.A XXI. 1979, no. 5, pp. 1026-1029. (In Russ.).
18. Tokareva M.YU., Alekseyeva I.K., Kavun S.M., Lykin A.S. O prichinakh izmeneniya effektivnosti deystviya p-nitrozodifenilamina i stabilizatorov klassa p-feni-lendiaminov v napolnennykh rezinakh iz SKI-3 [On the causes of changes in the efficiency of p-nitrosodiphenylamine and stabilizers of the p-phenylenediamine class in filled rubbers from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1980, no. 11, pp. 13. (In Russ.).
19. Tokareva M.Yu., Kavun S.M., Lykin A.S. Andreyev L.V. O kineticheskikh zakonomernostyakh khemosorbitsii stabilizatorov proizvodnykh p-fenilendiamina v napolnennykh tekhnicheskikh uglerodom rezinovykh smesyah i vulkanizatakh [On the kinetic laws of chemisorption of stabilizers of p-phenylenediamine derivatives in rubber compounds and vulcanizates filled with technical carbon]. *Kauchuk i Rezina*. 1984, no. 9, pp. 4-8 (In Russ.).
20. Patent USSR 594126, 1976. Sposob polucheniya stabilizirovannogo tsis-1,4-poliiizoprena.
21. Kantserogennyye N-nitrozosoyedineniya — deystviye, sintez, opredeleniye [Carcinogenic N-nitroso compounds — action, synthesis, definition]. In *Proc. of the 1st Symposium*. October 25, 1973. Committee on carcinogenic substances and preventive measures at the Main Sanitary-Epidemiological Department of the USSR Ministry of Health. Institute of Experimental and Clinical Medicine of the Estonian Ministry of Health. Ed. board: G.O. Loogn (responsible editor) et al. Tallinn, 1973. 91 p. (In Russ.).
22. Stepanova N.V., Valeyeva E.R., Fomina S.F. *Otsenka kantserogennogo riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv* [Assessment of carcinogenic risk to public health when exposed to chemicals]. Kazan', K(P)FU. IFMiB Publ., 2016, 128 p. (In Russ.).
23. Alekseyeva I.K., Kavun S.M., Lykin A.S., Tokareva M.Yu. Ob antagonizme aminnykh stabilizatorov i S-nitrozoaromaticeskikh aminov pri modifikatsii rezin iz SKI-3 [On the antagonism of amine stabilizers and C-nitrosoaromatic amines when modifying rubber from SKI-3]. *Kauchuk i Rezina*. 1977, no. 3, pp. 26-31. (In Russ.).
24. Koroleva T.A., Kavun S.M., Sakhnovskiy N.L., Yel'shevskaya Ye.A., L'vova T.M. *Tekhnologicheskiye i tekhnicheskkiye svoystva protektornykh rezin, modifitsirovannykh PNDFA* [Technological and technical properties of tread rubbers modified by PNDPA]. *Kauchuk i Rezina*. 1991, no. 12, pp. 5. (In Russ.).
25. Sakhnovskiy N.L., Pichugin A.M., Khromov M.K., Koroleva T.A. *Zavisimost' poter' na kacheniiye gruzovykh radial'nykh shin s metallokordom v karkase i brekere ot uprugo-gisterezisnykh svoystv i sostava protektornykh rezin (Soobshcheniye I)* [Dependence of rolling losses of truck radial tires with metal cord in the carcass and breaker on the elastic-hysteresis properties and composition of tread rubbers (Communication I)]. *Kauchuk i Rezina*. 1992, no. 5, pp. 35-39. (In Russ.).
26. Kavun C., Korolev H. and Medzhibovskiy A. 2021. Comparison of the properties of tread rubber for whole with metal cord heavy-duty tires based on nr and on synthetic polyisoprene SKI-3 of various brands. *Kauchuk i Rezina*. 80, 5 (Oct. 2021), 236-240. (In Russ.). DOI: 10.47664/0022-9466-2021-80-5-236-240.
27. Kavun S.M. *Zakonomernosti formirovaniya struktury i sostava izoprenovykh kauchukov i retseptur rezin dlya polnotsennykh zamen NK v shinakh i RTI* [Patterns of formation of the structure and composition of isoprene rubbers and rubber formulations for full-fledged replacements of NK in tires and rubber products]. in *Proceedings of the reports of the XIII All-Russian conference «Kauchuk i Rezina-2025: traditsii i novatsii»* [Rubber-2025: Traditions and Innovations]. Moscow, Publishing house Kauchuk i rezina, 2025. 200 p. (In Russ.).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Кавун Семен Моисеевич, канд. хим. наук, главный специалист по резино-химикатам ООО «Кемикал Эр энд Ди», Москва-Новочебоксарск, Россия.

ORCID: 0009-0002-1705-8180.

E-mail: kavun05@mail.ru

Kavun Semyon M., Cand.(Chem.)Sci., Chief Specialist in Rubber Chemicals Chemical R&D LLC, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0002-1705-8180.

E-mail: kavun05@mail.ru