

Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers
and polymeric composites

УДК 678.4-1:678.7-1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера–Натта

А.А. Зуев¹, В.Л. Золотарев², И.П. Левенберг², Л.А. Ковалева¹, И.Ш. Насыров³

¹ МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

² Макрохем-Р, Москва, 123610 Россия

³ Синтез-Каучук, Стерлитамак, 453110 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: zuev_aa@mirea.ru

Аннотация

Цели. Сравнение свойств резиновых смесей и резин на основе натурального каучука RSS1 и синтетических изопреновых каучуков, полученных с использованием Ti, Nd, Gd катализаторов, как при индивидуальном использовании в рецептуре резиновых смесей, так и при частичной замене натурального каучука синтетическими аналогами.

Методы. Резиновые смеси изготавливали с использованием лабораторных вальцов и резиносмесителя объемом 100 см³. Для резиновых смесей определяли вязкость по Муни, когезионную прочность и вулканизационные характеристики, для резин — физико-механические показатели, твердость по Шору А, эластичность по упругому отскоку и потерю объема при истирании.

Результаты. На основании результатов испытаний резиновых смесей показано, что смеси на основе всех исследованных синтетических полиизопренов значительно уступают по когезионной прочности смеси на основе натурального каучука, при этом частичная замена натурального каучука синтетическим (независимо от типа каталитической системы) приводит к существенному снижению когезионной прочности смесей. Несмотря на выявленные различия в свойствах резиновых смесей, показатели резин на основе индивидуальных каучуков не имеют значительных различий.

Выводы. Показано влияние «дефектов» структуры (олигомеры, гель, низкомолекулярные фракции, разветвления, 3,4-звенья) синтетических полиизопренов на показатель когезионной прочности резиновых смесей на их основе, из которых решающую роль играет количество 3,4-звеньев. Показана перспективность исследования синтетических полиизопренов в качестве аналога натурального каучука в рецептурах резиновых смесей для решения проблемы импортозамещения в промышленности шин и резинотехнических изделий.

Ключевые слова

натуральный каучук, синтетический изопреновый каучук, технический углерод, резиновая смесь, вязкость по Муни, когезионная прочность, резина

Поступила: 09.12.2022

Доработана: 18.09.2023

Принята в печать: 05.03.2024

Для цитирования

Зуев А.А., Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А., Насыров И.Ш. Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера–Натта. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):139–148. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>

RESEARCH ARTICLE

Natural and synthetic isoprene rubbers obtained using Ziegler–Natta catalysts

Anton A. Zuev^{1,*}, Valentin L. Zolotarev², Igor P. Levenberg²,
Lyudmila A. Kovaleva¹, Ildus Sh. Nasyrov³

¹ MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

² Macrochem-R, Moscow, 123610 Russia

³ Sintez-Kauchuk, Sterlitamak, 453110 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: zuev_aa@mirea.ru

Abstract

Objectives. To compare the properties of rubber compounds and rubbers based on natural rubber RSS1 and synthetic isoprene rubbers obtained using Ti, Nd, Gd catalysts, both when used individually in the formulation of rubber compounds and when synthetic analogues partially replace natural rubber.

Methods. Rubber compounds were prepared using a laboratory roll and a 100 cm³ rubber mixer. For rubber compounds, the following factors were determined: Mooney viscosity, cohesive strength, and vulcanization characteristics. For rubbers, the following factors were determined: physical and mechanical parameters, Shore A hardness, rebound resilience, and volume loss upon abrasion.

Results. Based on the results of the rubber compound tests, the study showed that compounds based on all the synthetic polyisoprenes studied are significantly inferior to compounds based on natural rubber in terms of cohesive strength. The partial replacement of natural rubber with synthetic rubber (regardless of the type of catalytic system) leads to a significant decrease in the cohesive strength of the blends. Despite the differences observed in the properties of the rubber compounds, the results of the rubbers based on individual rubbers do not manifest significant differences.

Conclusions. The study demonstrated the influence of defects (oligomers, gel, low molecular weight fractions, branches, and 3,4-units) in the structure of synthetic polyisoprenes on the cohesive strength index of rubber compounds based on them, in which the number of 3,4-units plays a decisive role. The study also showed the potential of studying synthetic polyisoprenes as analogues of natural rubber in formulations of rubber compounds in the aims of resolving the problem of import substitution in the tire and rubber goods industry.

Keywords

natural rubber, synthetic isoprene rubber, carbon black, rubber compound, Mooney viscosity, cohesive strength, rubber

Submitted: 09.12.2022

Revised: 18.09.2023

Accepted: 05.03.2024

For citation

Zuev A.A., Zolotarev V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A., Nasyrov I.Sh. Natural and synthetic isoprene rubbers obtained using Ziegler–Natta catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):139–148. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>

ВВЕДЕНИЕ

В 2020 г. исполнилось 120 лет со дня основания Московского института тонких химических технологий [1], а в 2022 г. свое 90-летие отметила одна из старейших кафедр этого института — химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева. Исследование цепочки «синтез каучуков — структура — свойства — применение» в резинах всегда являлось одним из традиционных направлений научных исследований кафедры, неоценимый вклад в которое внесли работы таких выдающихся сотрудников, как Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, И.Т. Гридунов, А.М. Буканов. В настоящее время

на кафедре продолжают работы по исследованию каучуков как общего [2–6], так и специального назначения [7–11].

Одним из основных каучуков в производстве шин и резинотехнических изделий является полиизопрен. Из-за особенностей структуры [12] синтетический изопреновый каучук (СКИ) существенно уступает натуральному каучуку (НК) по ряду свойств, особенно важных для шинной промышленности: резиновые смеси на его основе имеют низкую когезионную прочность, а резины характеризуются более высокими гистерезисными потерями и низким сопротивлением раздиру [13]. Молекулярно-коллоидная структура полиизопрена оказывает решающее влияние на его способность к кристаллизации. Подробно

изучено, что даже незначительная доля структурных неоднородностей существенно снижает способность каучука к кристаллизации. Полупериод кристаллизации полиизопрена возрастает почти на порядок по мере снижения содержания *цис*-1,4-звеньев с 98 до 95% [14].

Еще один существенный момент заключается в расположении сырьевой базы: НК является дефицитным импортным продуктом, а производство синтетического полиизопрена осуществляется заводами, расположенными на территории России: *Нижнекамскнефтехим*, *Тольяттикаучук*, *Синтез-Каучук*. Несмотря на то, что натуральный и синтетический полиизопрены являются товарами-субститутами, ценообразование которых характеризуется перекрестным спросом, вопрос создания полноценного синтетического аналога НК всегда был на повестке дня.

За последние 60 лет обозначилось несколько путей решения поставленной проблемы: поиск альтернативного сырья в производстве НК (корневые каучуконосы) [15], введение белковых компонентов в синтетический полиизопрен [16, 17], химическая модификация СКИ на стадиях синтеза каучука [18] или введение активных функциональных соединений в процессе изготовления резиновых смесей. Все перечисленные методы имеют свои преимущества и недостатки, однако до настоящего времени ни один из них так и не был реализован в промышленных масштабах, за исключением промышленного производства СКИ-3 (мощностью до 60000 т), модифицированного *пара*-нитрозодифениламином (СКИ-3-01), в 1970-е гг. на *Куйбышевском заводе* синтетического каучука (СК) [13, 19].

Не стоит забывать и о развитии самой технологии получения синтетических полиизопренов. Поиск новых каталитических систем и совершенствование синтеза изопреновых каучуков всегда были направлены на стремление приблизиться по свойствам к эталону — НК ввиду его уникальных свойств: максимально высокого содержания *цис*-1,4-звеньев, наличия твердофазных разветвлений, высокой линейности цепей, отсутствия боковых групп и разветвлений.

Производство стереорегулярного СКИ было организовано в 1964 г. на основе титановой каталитической системы на *Куйбышевском заводе СК* (Тольятти) и на *Волжском заводе СК* [13, 20], потом на *Стерлитамакском заводе СК*, *Нижнекамскнефтехим* и *Ярославском заводе СК*. С этого момента прошло почти 60 лет, за которые была проведена огромная работа по устранению недостатков титанового СКИ и приближению его свойств к НК. За время эксплуатации промышленных производств СКИ проведено большое количество исследований, результатом которых

стал переход на низкотемпературный катализатор (*Нижнекамскнефтехим*), внедрение модифицированных (трехкомпонентных) каталитических систем, каталитических комплексов, что обеспечило повышение показателей качества каучука, однородности, стереорегулярности, снижение содержания геля и олигомеров.

Начиная с 2000 г., в мире происходит снижение производства титанового (Ti) СКИ за счет налаживания производственных мощностей синтетического полиизопрена с использованием каталитических систем на основе редкоземельных металлов. Неодимовый (Nd, НД) СКИ обладает рядом несомненных преимуществ: отсутствием геля, олигомеров и несколько более высокой молекулярной массой [21].

Несмотря на то, что Россия является пионером в области исследования и внедрения новых каталитических систем в производстве СК (работы Научно-исследовательского института СК, посвященные исследованию лантаноидных каталитических систем, относятся к 1970–1980 гг.), выработка НД СКИ невысока, в то время как в Китае, наоборот, три четверти выпускаемого СКИ получают на основе НД катализатора. Такая разница вполне объяснима с учетом того, что Китай на сегодняшний день является основным производителем и импортером оксида неодима в мире — основного компонента при производстве катализатора.

Среди известных на сегодняшний день катализаторов на основе редкоземельных элементов наиболее привлекательно выглядит синтез полиизопрена на гадолиниевых (Gd, ГД) катализаторах в связи с его более низкой стоимостью относительно НД катализатора, низкими затратами на реализацию процесса, высоким качеством получаемого каучука [22].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны СКИ: СКИ-5 ГД и СКИ-5 НД (*Синтез-Каучук*, Стерлитамак, Россия), полученные с использованием редкоземельных катализаторов (табл. 1). Объектами сравнения выступали НК RSS1 (*PT. Pinago Utama Tbk*, Индонезия) и титановый СКИ-3 (*Синтез-Каучук*, Стерлитамак, Россия).

Резиновые смеси для определения когезионной прочности и вязкости по Муни содержали только эластомерную основу и технический углерод. При этом были исследованы не только резиновые смеси на основе индивидуальных каучуков, но и смеси-комбинации RSS1 с другими исследованными полиизопренами, содержание которых варьировали от 10 до 90 мас. ч. с шагом в 10 мас. ч.

Перед смешением все каучуки декристаллизовали в сушильном шкафу SNOL 60/300 (*СНОЛ-ТЕРМ*, Тверь, Россия) при температуре 70°C в течение 1 ч.

Таблица 1. Спецификации полиизопренов *Синтез-Каучук*Table 1. Specifications of polyisoprenes *Sintez-Kauchuk*

Показатели Parameters	СКИ-5 ГД Gd-IR*	СКИ-5 НД Nd-IR*	СКИ-3 Ti-IR*
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C) Mooney viscosity ML 1+4 (100°C)	73.0	75.0	71.0
Потеря массы при сушке, % Loss on drying, %	0.13	0.27	0.39
Содержание 3,4-звеньев, % Content of 3,4-units, %	1.0	2.1	0.8
Температура стеклования, °C Glass transition temperature, °C	-56.6	-56.8	-59.4
Молекулярно-массовые характеристики / Molecular weight characteristics			
Среднечисловая молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$ Number average molecular weight $M_n \cdot 10^{-3}$	361	327	288
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$ Weight average molecular weight $M_w \cdot 10^{-3}$	1603	1592	1125
Средняя молекулярная масса $M_z \cdot 10^{-3}$ Average molecular weight $M_z \cdot 10^{-3}$	3635	2540	2539
Коэффициент полидисперсности M_w/M_n Polydispersity coefficient M_w/M_n	4.4	4.9	3.9
Коэффициент разветвленности g_f Branching factor g_f	0.947	0.945	0.954
Фракционный состав / Fractional composition			
>1000000	48.5	49.0	38.5
500000–1000000	20.5	20.0	22.5
100000–500000	24.0	24.0	31.0
<100000	7.0	7.0	8.0

*Gd-IR — gadolinium isoprene rubber; Nd-IR — neodymium isoprene rubber; Ti-IR — titanium isoprene rubber.

Пластикацию каучука проводили на лабораторных вальцах ЛБ 250 100/100 (*Костромской завод полимерного машиностроения им. Л.Б. Красина*, Кострома, Россия) при температуре 100°C в течение 2 мин. После пластикации каучук загружали в резино-смеситель типа Бенбери (*НИИРП*, Сергиев Посад, Россия) объемом камеры 100 см³, добавляли технический углерод N330 (*Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова*, Ярославль, Россия) (35 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и смешивали при температуре 100°C. Выгруженную через 2.5 мин резиновую смесь гомогенизировали на вальцах ЛБ 250 100/100.

Вязкость по Муни резиновых смесей определяли в соответствии с DIN 53523 (части 2, 3, 4) на вискозиметре Муни MV 3000 Basic (*MonTech*, Бухен, Германия). Когезионную прочность определяли согласно ASTM D 6746-15 «Стандартный метод определения когезионной прочности и релаксации напряжений сырого каучука или невулканизированных

резиновых смесей» на универсальной испытательной машине AI-3000-U (*GOTECH Testing Machines Inc.* и *UGNLAB Testing Equipment*, Тайчжун, Тайвань).

Для определения физико-механических и эксплуатационных свойств резин на основе индивидуальных каучуков были изготовлены резиновые смеси следующего состава (в расчете на 100.0 мас. ч. каучука): стеариновая кислота (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 2.0 мас. ч., оксид цинка (*Эмпилс-цинк*, Ростов-на-Дону, Россия) — 5.0 мас. ч., Сульфенамид Ц (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 0.7 мас. ч., технический углерод N330 (*Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова*, Ярославль, Россия) — 35.0 мас. ч., сера (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 2.25 мас. ч.

Операция декристаллизации каучуков перед смешением была аналогична ранее описанной. Пластикацию каучука и изготовление резиновых смесей проводили на вальцах ЛБ 320 160/160 (*Металлист*, Россия) согласно ASTM D3184-11 — для НК,

согласно ГОСТ 14925-79¹ — для синтетических полиизопренов.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли при 150°C на безроторном реометре MDR3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) согласно ISO 6502 (ASTM D 5289, DIN 53529).

Образцы резин вулканизовали в гидравлическом вулканизационном прессе с электрическим обогревом плит при температуре 150°C в течение оптимального времени вулканизации.

Физико-механические свойства резин определяли на универсальной испытательной машине AI-3000-U по ГОСТ 270-75², эластичность по упругому отскоку — на приборе GT-7042-RDA (*GOTECH Testing Machines Inc.* и *UGNLAB Testing Equipment*, Тайчжун, Тайвань) по DIN 53512 (ISO 4662), твердость по Шору А — на приборе HT3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) по ASTM D 2240 (DIN 53505), сопротивление резины истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности — на приборе ABR3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) по DIN 53516 (ISO 4649:2002 (E)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний резиновых смесей на основе индивидуальных каучуков представлены на рис. 1.

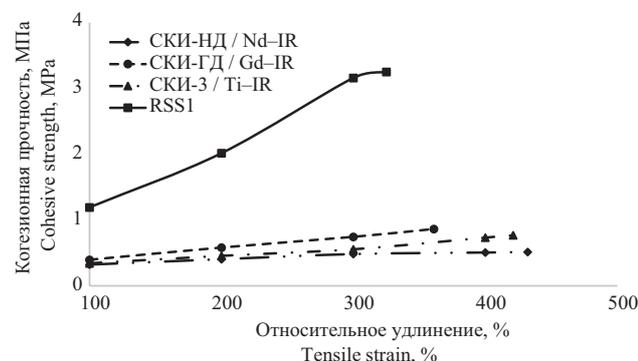


Рис. 1. Когезионная прочность резиновых смесей на основе RSS1 и синтетических полиизопренов

Fig. 1. Cohesive strength of rubber compounds based on RSS1 and syntetic polyisoprenes

Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными. Высокая склонность к кристаллизации НК объясняет высокую когезионную прочность резиновой смеси на основе RSS1, которая значительно превышает значения этого показателя

для смесей на основе всех рассмотренных синтетических полиизопренов. Следует также отметить, что практически отсутствуют различия в показателях когезионной прочности между каучуками, полученными на основе Ti- и Nd-катализаторов, а несколько более высокие значения для SKI-5 ГД в целом можно отнести к погрешности измерения прибора.

Также были рассмотрены смесевые композиции синтетических полиизопренов с НК RSS1 ввиду их частого использования в реальных рецептурах резин. Графические зависимости когезионной прочности и вязкости по Муни представлены на рис. 2–4.

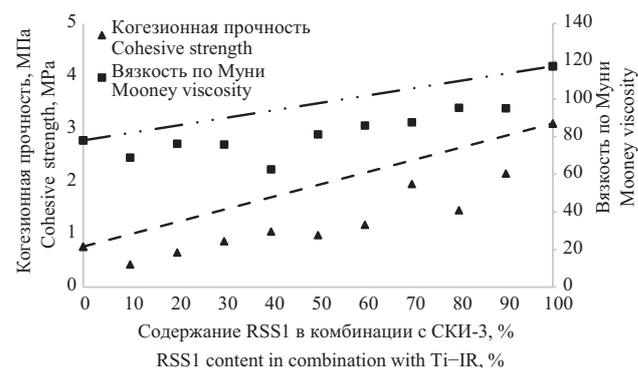


Рис. 2. Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков SKI-3 и RSS1 от содержания RSS1

Fig. 2. Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Ti-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content

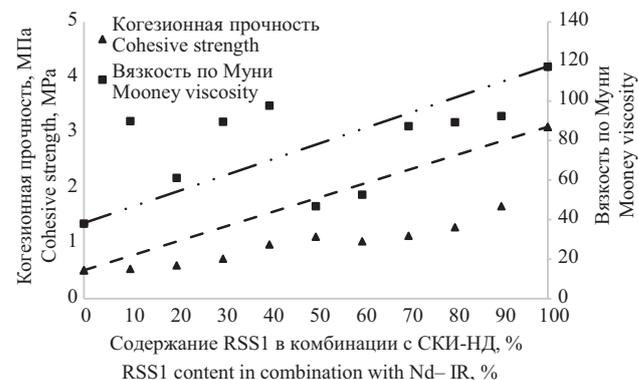


Рис. 3. Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков SKI-5 НД и RSS1 от содержания RSS1

Fig. 3. Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Nd-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content

¹ ГОСТ 14925-79. Государственный стандарт Союза ССР. Каучук синтетический *цис*-изопреновый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1988. [GOST 14925-79. State Standard of the USSR. Synthetic *cis*-isoprene rubber. Technical conditions. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1988.]

² ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ; 2008. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow: Standartinform; 2008.]

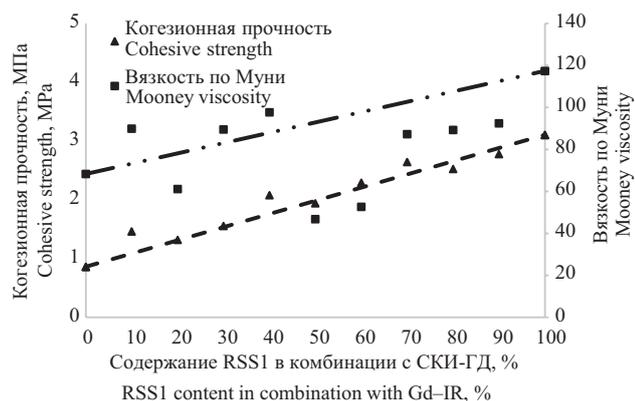


Рис. 4. Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-5 ГД и RSS1 от содержания RSS1

Fig. 4. Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Gd-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content

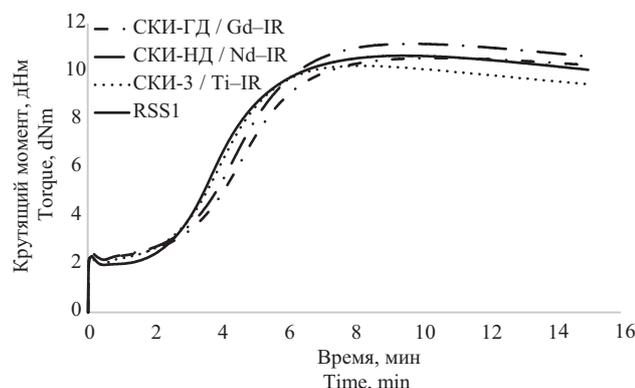


Рис. 5. Вулканизационные свойства резиновых смесей на основе различных полиизопренов (температура испытания 150°C)

Fig. 5. Vulcanization properties of rubber compounds based on various polyisoprenes

Существенный разброс показателей как вязкости по Муни, так и когезионной прочности, вероятнее всего, связаны с методикой изготовления смесей. Процесс вальцевания оказывает существенное влияние на молекулярную массу каучуков, которая уменьшается ввиду преобладающего процесса механодеструкции, а снижение молекулярной массы, как известно, приводит и к снижению рассматриваемых показателей [23]. Также важно отметить существенное отклонение экспериментальных значений показателей от прямой, построенной по принципу аддитивности для смесевых композиций. Замена даже 10% НК приводит к существенному снижению когезионной прочности. Несколько иная картина наблюдается в смесях с Gd-полиизопреном: наблюдаются существенно меньшие отклонения от прямой, построенной по принципу аддитивности.

Как для индивидуальных каучуков, так и для смесевых композиций снижение когезионной прочности резиновых смесей связаны с дефектами структуры синтетических полиизопренов (олигомеры, гель, низкомолекулярные фракции, разветвления, 3,4-звенья). Применение Nd-каталитических систем по сравнению с Ti-катализаторами позволило полностью убрать из каучука гель, *транс*-1,4-звенья и присоединения типа «голова–голова» и «хвост–хвост», однако выросло содержание 3,4-звеньев. Синтетический полиизопрен, полученный на основе Gd-каталитической системы, не содержит гель, а содержание 3,4-звеньев в нем ниже по сравнению с Nd-каучуком. Полученные результаты подтверждают, что содержание 3,4-звеньев играет важную роль в снижении склонности к кристаллизации изопреновых каучуков.

Для исследования влияния типа каучука на свойства резин нами были выбраны стандартные рецептуры резиновых смесей, вулканизационные характеристики которых приведены на рис. 5 и в табл. 2.

Полученные результаты практически не отличаются друг от друга для всех полиизопренов.

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей (температура испытания 150°C)

Table 2. Vulcanization characteristics of rubber compounds (test temperature 150°C)

Смесь Mixture	S'_{\min}	S'_{\max}	$S'_{\max} - S'_{\min}$	Scorch time	t_{C90}
RSS1	1.97	10.66	8.69	2.51	6.11
СКИ-3 Ti-IR	1.99	10.24	8.25	2.4	5.69
СКИ-5 НД Nd-IR	2.18	11.15	8.97	2.66	6.56
СКИ-5 ГД Gd-IR	2.13	10.57	8.44	2.76	6.71

Примечание: S'_{\min} — минимальный крутящий момент, S'_{\max} — максимальный крутящий момент, $S'_{\max} - S'_{\min}$ — разность максимального и минимального крутящих моментов, Scorch time — время подвулканизации, t_{C90} — оптимальное время вулканизации.

Note: S'_{\min} is the minimum torque, S'_{\max} is the maximum torque, $S'_{\max} - S'_{\min}$ is the difference between the maximum and minimum torques, and t_{C90} is the optimal vulcanization time.

Несколько более высокая скорость вулканизации резины на основе каучука СКИ-3, вероятно, связана с наличием в каучуке олигомеров и геля.

Результаты физико-механических и ряда эксплуатационных свойств резин также свидетельствуют об отсутствии каких-либо существенных различий между рассматриваемыми каучуками (рис. 6 и 7).

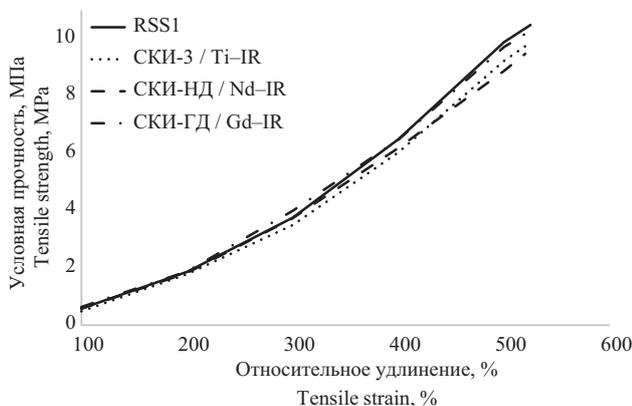


Рис. 6. Зависимость условного напряжения от относительного удлинения резин

Fig. 6. Dependence of conditional stress on the relative elongation of rubber

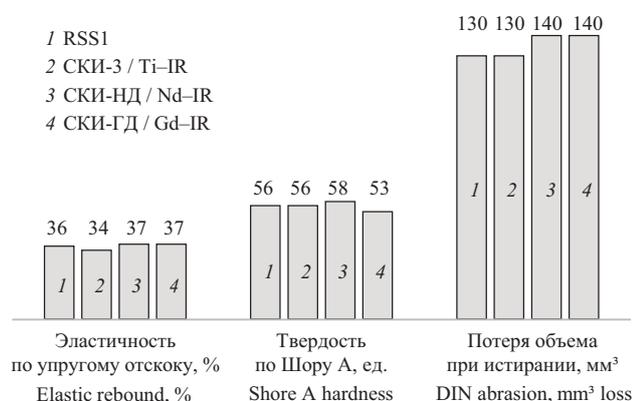


Рис. 7. Эксплуатационные свойства резин на основе различных полиизопренов

Fig. 7. Performance properties of rubbers based on various polyisoprenes

На значения этих показателей решающее влияние оказывает наличие активного наполнителя в рецептуре резиновых смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, отсутствие результатов динамических испытаний делает проведенную работу по сравнению полиизопренов неполной и не позволяет сделать всеобъемлющие выводы о влиянии типа используемого при синтезе синтетического полиизопрена катализатора на свойства резиновых смесей и резин.

Однако уже сейчас можно говорить о перспективности использования гадолиния в производстве СКИ как с экономической точки зрения, так и с точки зрения создания более совершенной микроструктуры, поскольку низкая склонность к кристаллизации и высокие гистерезисные потери выпускаемых в настоящее время промышленностью СК по сравнению с НК существенно ограничивают их применение в шинной промышленности. Полученный на текущий момент объем экспериментальных данных является фундаментом для дальнейших исследований в данной области, что особенно актуально в нынешней ситуации, требующей разработки путей импортозамещения дорогого и зачастую недоступного зарубежного сырья.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке договора на выполнение научно-исследовательской работы (А-107 от 25.03.2021 г.).

Acknowledgments

The work was financially supported by the contract for the performance of research work (A-107 dated March 25, 2021).

Вклад авторов

А.А. Зуев — анализ литературы по теме исследования, выполнение экспериментальных исследований, обсуждение полученных результатов, написание текста статьи.

В.Л. Золотарев — инициация исследования и разработка концепции его проведения, научное консультирование, внесение ценных научных замечаний в текст статьи.

И.П. Левенберг — формулировка проблемы и постановка задачи исследования, обсуждение полученных результатов.

Л.А. Ковалева — поиск и классификация литературных источников, выполнение экспериментальных исследований, оформление статьи в соответствии с требованиями издательства, обсуждение полученных результатов.

И.Ш. Насыров — синтез опытных образцов полиизопренов, обсуждение полученных результатов.

Authors' contributions

A.A. Zuev — analyzing the literature on the research topic, performing experimental studies, discussing the results obtained, and writing the text of the article.

V.L. Zolotarev — initiation of the research and development of its concept, scientific advising, and making valuable scientific comments in the text of the article.

I.P. Levenberg — formulation of the problem and formulation of the research task, discussion of the results obtained.

L.A. Kovaleva — search and classification of literary sources, performance of experimental studies, design of the article in accordance with the requirements of the publishing house, and discussion of the obtained results.

I.Sh. Nasyrov — synthesis of polyisoprene prototypes, discussion of the results obtained.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролкова А.К. К истинной пользе и славе Отечества. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(6):7–8. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-7-8>
2. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А. Длинноцепочечные разветвления макромолекул 1,4-*цис*-полибутадиена. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2018;2:19–22. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10203>
3. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А., Зюев А.А., Люсова Л.Р. *Цис*-1,4-полибутадиен и морозостойкость резин на его основе. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2020;3–4:3–7. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2020-3-4-3-7>
4. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Зюев А.А., Ковалева Л.А., Люсова Л.Р., Липатова А.А. Еще раз о 1,4-*цис*-полиизопренах. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021;2:3–9. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-2-03-09>
5. Люсова Л.Р., Чернышов С.В. Изучение возможности модификации синтетического полиизопрена путем совмещения с высококогезионным полимером. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022;1:40–44. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-1-40-44>
6. Чернышов С.В., Люсова Л.Р., Махмудова С.Р., Золотарев В.Л. Влияние 1,2-полибутадиена на свойства эластомерных материалов из синтетического полиизопрена. *Каучук и резина*. 2023;82(2):66–70. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-2-66-70>
7. Боброва И.И., Котова С.В., Наумова Ю.А. Исследование влияния стеарата кальция на свойства резиновых смесей и их вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021;4:3–7. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-4-3-7>
8. Дулина О.А., Еськова Е.В., Тарасенко А.Д., Котова С.В. Влияние различных факторов на поверхностные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):152–163. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>
9. Боброва И.И., Синельникова Л.Н., Котова С.В., Гамлицкий Ю.А. Исследование адгезионных свойств резин на основе различных марок бутадиен-нитрильных каучуков. *Каучук и резина*. 2022;81(6):292–297. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-6-292-297>
10. Боброва И.И., Котова С.В., Люсова Л.Р., Забуга Н.Н. Исследование модификаторов адгезии для резин на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022;2:18–23. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-2-18-23>
11. Волков А.О., Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В. Влияние оксида цинка, легированного алюминием, на свойства эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2022;XII(5):49–53.
12. Tanaka Y., Kawahara S., Tangpakdee J. Structural characterization of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1997;50(1):6–11.
13. Золотарев В.Л. Российскому «титановому» СКИ – 45 лет. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2009;6:8–12.

REFERENCES

1. Frolkova A.K. To the true benefit and glory of the Fatherland. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):7–8 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-7-8>
2. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A. Long-benchnenal branches of macromolecules 1,4-*cis*-polybutadiene. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2018;2:19–22 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10203>
3. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A., Zuev A.A., Lyusova L.R. *Cis*-1,4-polybutadiene and frost resistance of rubber based on it. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2020;3–4:3–7 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2020-3-4-3-7>
4. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Zuev A.A., Kovaleva L.A., Lyusova L.R., Lipatova A.A. Once again about *cis*-1,4-polyisoprene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2021;2:3–9 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-2-03-09>
5. Lyusova L.R., Chernyshov S.V. Study of the possibility of modifying synthetic polyisoprene by combining it with a highly cohesive polymer. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2022;1:40–44 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-1-40-44>
6. Chernyshov S.V., Lyusova L.R., Makhmudova S.R., Zolotaryov V.L. The effect of 1,2-polybutadiene on the properties of elastomeric materials made of synthetic polyisoprene. *Kauchuk i rezina*. 2023;82(2):66–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-2-66-70>
7. Bobrova I.I., Kotova S.V., Naumova Yu.A. Investigation of the calcium stearate influence on the rubber mixtures and their vulcanizates based on nitrile butadiene rubbers properties. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2021;4:3–7 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-4-3-7>
8. Dulina O.A., Eskova E.V., Tarasenko A.D., Kotova S.V. Influence of various factors on surface properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):152–163 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>
9. Bobrova I.I., Sinelnikova L.N., Kotova S.V., Gamlitsky Yu.A. Adhesive properties of vulcanizates based on various butadiene-nitrile rubber grades investigation. *Kauchuk i rezina*. 2022;81(6):292–297 (in Russ.). <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-6-292-297>
10. Bobrova I.I., Kotova S.V., Lyusova L.R., Zabuga N.N. Study of adhesion modifiers for rubbers based on nitrile butadiene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2022;2:18–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-2-18-23>
11. Volkov A.O., Naumova Yu.A., Kozlova A.O., Konovalova K.D., Kovaleva L.A., Dorokhov A.V. The effect of aluminum-doped zinc oxide on the properties of an elastomeric composition based on nitrile rubber. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University*. 2022;XII(5):49–53 (in Russ.).

14. Васильев В.А., Насыров И.Ш. *Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки*. Уфа: Гилем; 2018. 288 с. ISBN 978-5-88185-426-3
15. Золотарев В.Л. Еще раз о натрийбутадиеновом каучуке СКБ. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2010;4:3–6.
16. Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г., Лони́на Н.И. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК. *Каучук и резина*. 2004;1:48–57.
17. Рахматулина А.П., Чан Х.Т., Потапов Е.Э. Влияние количества белково-липидных комплексов, действующих в качестве модификатора, на характеристики резин на основе синтетического полиизопрена. *Каучук и резина*. 2019;78(6):350–355.
18. Васильев В.А., Хвостик Г.М., Смирнов В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П., Сланевский А.А. Модификация изопренового каучука моноэфирами малеиновой кислоты. *Каучук и резина*. 2010;6:2–6.
19. Борейко Н.П., Папков В.Н., Комаров Е.В. Предпосылки для разработки государственной программы создания искусственного аналога натурального каучука. *Каучук и резина*. 2019;78(6):380–383.
20. МасагUTOва Л.В. Еще раз о полиизопрене. (Исторический аспект). *Каучук и резина*. 2015;2:44–47.
21. Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Кормер В.А. Влияние молекулярных характеристик полиизопрена на качество смешения с техническим углеродом и свойства резиновых смесей. *Каучук и резина*. 1991;4:5–7.
22. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А., Шурупов О.К., Васильев В.А. Натуральный и синтетический *cis*-полиизопрены. Часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства ОАО «Синтез-Каучук». *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2020;3–4:45–55.
23. Куперман Ф.Е. *Новые каучуки для шин: приоритетные требования, методы оценки*. М.: Научно-технический центр «НИИШП»; 2005. 329 с. ISBN 5-98746-005-0
12. Tanaka Y., Kawahara S., Tangpakdee J. Structural characterization of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1997;50(1):6–11.
13. Zolotaryov V.L. “Titanic” IR. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2009;6:8–12 (in Russ.).
14. Vasil'ev V.A., Nasyrov I.Sh. *Otechestvennye promyshlennye stereoregulyarnye kauchuki. Issledovaniya i razrabotki (Domestic Industrial Stereoregular Rubbers. Research and Development)*. Ufa: Gilem; 2018. 288 p. (in Russ.). ISBN 978-5-88185-426-3
15. Zolotaryov V.L. Once again about BR sodium butadiene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2010;4:3–6 (in Russ.).
16. Potapov E.E., Goncharova Yu.E., Imnadze E.G., Lonina N.I. Chemical modification of elastomers as a method for obtaining a synthetic analogue of NK. *Kauchuk i rezina*. 2004;1:48–57 (in Russ.).
17. Rakhmatullina A.P., Chan Kh.T., Potapov E.E. Effect of the amount of protein-lipid complexes acting as a modifier on the characteristics of synthetic polyisoprene vulcanisates. *Kauchuk i rezina*. 2019;78(6):350–355 (in Russ.).
18. Vasil'ev V.A., Khvostik G.M., Smirnov V.P., Morozov Yu.V., Nasyrov I.Sh., Bazhenov Yu.P., Slanevskii A.A. Modification of Isoprene rubber with maleic acid monoesters. *Kauchuk i rezina*. 2010;6:2–6 (in Russ.).
19. Boreyko N.P., Papkov V.N., Komarov E.V. Prerequisites for the development of a state program to create an artificial analogue of natural rubber. *Kauchuk i rezina*. 2019;78(6):380–383 (in Russ.).
20. Masagutova L.V. Once more on polyisoprene. (Historical aspect). *Kauchuk i rezina*. 2015;2:44–47 (in Russ.).
21. Smirnova L.A., Kovalev N.F., Tsyapkina I.M., Kormer V.A. Influence of the molecular characteristics of polyisoprene on the quality of mixing with carbon black and the properties of rubber compounds. *Kauchuk i rezina*. 1991;4:5–7 (in Russ.).
22. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Vasiliev V.A. Natural rubber and synthetic *cis*-polyisoprene. Part 2. Properties of polyisoprenes of global manufacturers and Russian brands production of *Sintez-Kauchuk*. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2020;3–4:45–55 (in Russ.).
23. Kuperman F.Ye. *Novye kauchuki dlya shin: prioritetye trebovaniya, metody otsenki (New Rubbers for Tires: Priority Requirements, Evaluation Methods)*. Moscow: NIIShP; 2005. 329 p. (in Russ.). ISBN 5-98746-005-0

Об авторах

Зуев Антон Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: zuev_aa@mirea.ru. Scopus Author ID 57525558100, SPIN-код РИНЦ 1068-1663, <https://orcid.org/0000-0003-0507-9427>

Золотарев Валентин Лукьянович, к.х.н., советник генерального директора, ООО «Макрохем-Р» (123610, Россия, Москва, Краснопресненская набережная, д. 12). E-mail: zolotarev.valentin@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 7821-8813

Левенберг Игорь Павлович, учредитель ООО «Макрохем-Р» (123610, Россия, Москва, Краснопресненская набережная, д. 12). E-mail: Igor.Levenberg@makrochem.com

Ковалева Людмила Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kovaleva_l@mirea.ru. Scopus Author ID 56055705000, SPIN-код РИНЦ 2833-5264, <https://orcid.org/0000-0002-9949-8464>

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., заместитель генерального директора по развитию (по науке), АО «Синтез-Каучук» (453110, Россия, Республика Башкортостан, Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14). E-mail: nasyrovish@mail.ru. Scopus Author ID 6603373003, <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>

About the authors

Anton A. Zuev, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: zuev_aa@mirea.ru. Scopus Author ID 57525558100, RSCI SPIN-code 1068-1663, <https://orcid.org/0000-0003-0507-9427>

Valentin L. Zolotarev, Cand. Sci. (Chem.), Advisor to the General Director, Macrochem-R (12, Krasnopresnenskaya nab., Moscow, 123610, Russia). E-mail: zolotarev.valentin@yandex.ru. RSCI SPIN-code 7821-8813

Igor P. Levenberg, Founder of Macrochem-R (12, Krasnopresnenskaya nab., Moscow, 123610, Russia). E-mail: Igor.Levenberg@makrochem.com

Lyudmila A. Kovaleva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kovaleva_l@mirea.ru. Scopus Author ID 56055705000, RSCI SPIN-code 2833-5264, <https://orcid.org/0000-0002-9949-8464>

Ildus Sh. Nasyrov, Cand. Sci. (Chem), Deputy General Director for Development (for Science), Sintez-Kauchuk (14, Technicheskaya ul., Sterlitamak, The Republic of Bashkortostan, 453100, Russia). E-mail: nasyrovish@mail.ru. Scopus Author ID 6603373003, <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>