

**Каблов В.Ф., Аксенов В.И., КейбалН.А.,
Крекалева Т.В., Логвинова М.Я.**

**Введение в химическую технологию
полимеров
Часть 2**

**Волгоград
2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Каблов В.Ф., Аксенов В.И., Кейбал Н.А.,
Крекалева Т.В., Логвинова М.Я.

Введение в химическую технологию полимеров.

Часть 2

Электронное учебное пособие



Волгоград

2017

Рецензенты:

канд. тех. наук, главный конструктор ВНТК (филиал) ВолгГТУ

Ю.П. Смирнов,

канд. тех. наук, технолог ООО «Комед»

Л.В. Шпанцева

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Каблов, В.Ф.

Введение в химическую технологию полимеров. Часть 2 [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Ф. Каблов, В.И. Аксенов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2,33 МБ). – Волгоград, 2017 г. - Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2709-3

Рассмотрены вопросы получения различных групп полимеров, преимущественно каучуков, включающие информацию о сырье, технологии производства, свойства и области применения. Подробно рассмотрены особенности технологического процесса производства полимеров, приведены технологические схемы и их описание.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология»

Ил. 38, табл.19, библиограф.: 32 назв.

ISBN 978-5-9948-2709-3

© Волгоградский государственный
технический университет, 2017

© Волжский политехнический
институт, 2017

Содержание

Введение	4
1 Из истории технологии полимеров	8
2 Современные направления исследований в науке о полимерах	12
3 Общие вопросы промышленности СК	15
3.1 Текущее состояние промышленности СК	23
3.2 Анализ производства СК за последние годы и возможные пути развития	28
4. Полиизопрен	31
5 Полибутадиен	40
5.1 Основные закономерности полимеризации бутадиена	41
5.2 Технология производства бутадиеновых каучуков	49
5.3 Особенности молекулярной структуры, свойства и области применения бутадиеновых каучуков	60
6 Бутадиен-стирольные каучуки	66
7 Современные направления развития технологий получения растворных СК	73
8 Некоторые пути модернизации технологии получения СК новых типов и марок	90
9 Этилен-пропиленовые каучуки	96
10 Полихлоропрен	102
11 Полиуретан	107
12 Полиэтилен хлорсульфированный	116
13 Эпоксидные смолы	120
14 Фенолформальдегидные смолы	128
15 Натуральный каучук	134
16 Синтез белков	144
17 Применение полимерных материалов и изделий из них	151
Список рекомендуемой литературы	155

ВВЕДЕНИЕ

Каждая эпоха развития человечества всегда имела название, связанное с наименованием основного материала, из которого изготавливались орудия производства: каменный век, бронзовый век, железный век. Время, в котором мы живем, все чаще называют веком полимеров, так как с каждым годом полимерные материалы все шире и увереннее проникают во все отрасли техники и быта человека.

Самыми распространенными химическими соединениями на земле являются неорганические полимеры, преимущественно соединения кремния (диоксид кремния, различные силикаты, алюмосиликаты), из которых построена земная кора. Органические высокомолекулярные вещества составляют главную часть сухой массы растительных и животных организмов.

Блестящие успехи органической химии и синтеза высокомолекулярных соединений и их изучение привели к созданию огромного количества разнообразных органических полимеров (пластмассы, синтетического волокна, синтетические каучуки).

Высокомолекулярные соединения имеют широкое применение во всех отраслях техники и быта человека. Они используются как конструкционные материалы для создания машин, аппаратов, оборудования, самых различных деталей в самых разных отраслях.

Органические высокомолекулярные вещества являются основой, составляющей частью продуктов питания, пищевого сырья животного и растительного происхождения, искусственной пищи, строительных и многих других материалов различного назначения.

Они находят самое разнообразное применение в отраслях сельского хозяйства, строительного производства, машиностроения, пищевой промышленности и многих других. Из полимеров изготавливают пленки, тару, упаковочные, строительные, электротехнические изделия, материалы для покрытия теплиц, сооружений, спортплощадок, футбольных полей и т.д.

Потери при большом объеме производства продуктов питания, связанные с их транспортировкой, хранением и реализацией, приобретают огромные размеры. Применение полимерных материалов не только дает экономию за счет уменьшения потерь при транспортировке, хранении и реализации продуктов питания, но позволяет также коренным образом перестроить технологию пищевых производств, поднимая ее на новую более высокую ступень.

На базе высокомолекулярных материалов существуют различные отрасли промышленности, возникают новые отрасли производства синтетического каучука, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, пленок, лаков и красок, заменителей кожи и электроизоляционных, строительных материалов и т.д.

Особое место среди полимеров занимают каучуки. Синтез каучуков –

источник бесконечного разнообразия при получении эластомерных материалов. В докладе на торжественном заседании Академии наук СССР в 1932 г. «О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР» С. В. Лебедев говорил: «Существует два источника каучука – эксплуатация каучуконосов и синтез. Растительные каучуки независимо от того, из какого каучуконоса они получены, по существу представляют один и тот же изопреновый каучук. Поэтому, будучи носителями определённой шкалы свойств, они не могут дать резиновой промышленности широкого разнообразия свойств. Синтез каучуков – источник бесконечного разнообразия. Теория не кладёт границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь, наряду с натуральным, также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характерна большая механическая прочность, для другого – сопротивление истиранию, для третьего – стойкость при повышенных температурах, для четвёртого – сохранение эластичности при низких температурах и т. д.». Удовлетворяя все растущие запросы резиновой промышленности, заводы синтетического каучука производят целый ряд синтетических каучуков. Синтетические каучуки по своему применению делятся на универсальные и специальные. Из первых, к которым относятся натуральный, натрий-бутадиеновый и бутадиен-стирольный каучуки, изготавливают наиболее ёмкие и массовые резиновые изделия: шины, калоши и т. п. Это каучуки широкого применения. Из каучуков специального назначения готовят резиновые детали, работающие в особых жёстких условиях. К специальным каучукам относятся: бутадиен-нитрильный, бутилкаучук, полиизобутилен, тиокол, силиконы и др. Приведём некоторые примеры различия свойств, синтетических каучуков. Каждый вид синтетического каучука имеет свои отличительные свойства. Полиизобутилен не изменяется со временем, т. е. не «стареет» как натуральный каучук. Кроме того, он плохо проводит электрический ток и отличается стойкостью по отношению к действию различных кислот, щелочей, окислителей и др. Эти ценные свойства полиизобутилена используются в ряде специальных изделий. Из полиизобутилена, нанесённого на ткань, можно, например, изготовить защитный костюм, который может противостоять действию самых сильных кислот, разрушающих обычный каучук. Полиизобутилен широко применяется в химической промышленности для обкладки различных сосудов, труб, рукавов и т. д. Однако полиизобутилен имеет недостаток: даже при небольшом нагревании он становится липким, а затем начинает течь. Бутилкаучук способен вулканизоваться; поэтому изделия из него, обладая всеми достоинствами изделий из полиизобутилена, не имеют их недостатков – липкости и текучести при повышенных температурах. Бутилкаучук применяется для изготовления автомобильных камер, шлангов, транспор-

тёрных лент, для изоляции кабелей, обкладки резервуаров и т. д. Тиоколы, по свойствам напоминающие каучук, отличаются исключительной стойкостью к действию растворителей: бензина, масел и др. Из них с успехом готовят кабели, шланги и другие изделия, соприкасающиеся при работе с маслами и углеводородами. Бутадиен-нитрильные каучуки отличаются маслоупорностью. Образцы из этих каучуков можно неделями выдерживать в маслах и некоторых растворителях, и они почти не набухают. Прочность их на разрыв изменяется при этом весьма мало, тогда как образцы из натурального каучука в этих условиях набухают очень сильно и почти полностью теряют свою прочность. Поэтому из резины на основе дивинилнитрильных каучуков изготавливают главным образом детали, работающие в условиях, где требуется высокая стойкость к действию масел. Такой резиной обкладывают также внутреннюю поверхность аппаратов в химической промышленности с целью защиты их от разрушающего действия кислот и других едких жидкостей. Большой интерес представляют силиконы – каучукоподобные материалы, получающиеся из кремния и некоторых производных углеводородов. Силиконы по своему составу мало сходны с натуральным каучуком, но могут давать эластичные, резиноподобные изделия. Они исключительно ценны своей стойкостью к действию высоких температур. При нагревании до 200-300 °С детали лучших натуральных и обычных синтетических каучуков приходят в полную негодность; изделия же из силиконов сохраняют эластичность и прекрасно работают. Натуральный каучук отличается прочностью, эластичностью и морозостойкостью. В этом отношении он превосходит универсальные синтетические каучуки, но нет сомнения в том, что в будущем синтетические каучуки по всем свойствам перегонят натуральный каучук: ведь синтетические каучуки очень молоды. Уже в настоящее время подавляющее большинство резиновых изделий самого разнообразного назначения изготавливается из синтетических каучуков. Количество этих изделий с каждым днём всё увеличивается.

Несмотря на их распространенность, доступность и тесную связь с жизнью человека, наука о полимерах выделилась в самостоятельную область знаний только в первой половине XX столетия. К середине прошедшего века выяснены строение и природа отдельных макромолекул, благодаря успехам, достигнутым органической, физической химией, развитию физико-химических методов исследования. Становление науки о полимерах связано с именами выдающихся ученых: А.М. Бутлерова, Г. Штаудингера, Н.Н. Семенова, С.С. Медведева, С.В. Лебедева, Х.С. Багдасарьяна, К. Циглера, Дж. Натта, У. Карозерса, Г.С. Петрова, В.В. Коршака, В.А. Каргина, их учеников и многих химиков и физиков. В ВолгГТУ большую роль в становлении волгоградской научной полимерной школы сыграли А.П. Хардин, А.М. Огрель и их ученики – академик РАН И.А. Новаков, С.С. Радченко, О.И. Тужиков и другие.

Благодаря исследованиям ученых было установлено не только строение некоторых природных высокомолекулярных соединений, созданы принципиально новые типы полимеров, мало похожих на природные, но совмещающие в себе свойства органических и неорганических веществ. Получены стеклопластики и углеродные волокна, не уступающие по прочности стали, полимеры, превышающие по своей химической инертности благородные металлы и т.д. Можно сочетать в одном веществе любые желаемые свойства, что дает возможность высокомолекулярным соединениям постепенно проникать во все области промышленности, быта, медицины и др.

1 ИЗ ИСТОРИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Не следует думать, что идея получить синтетические полимерные вещества впервые посетила учёных лишь на рубеже 19-20 в.в. Ещё в древнейшие времена были известны пластические материалы органического происхождения, например, природные битумы (асфальты). Ещё за 700 лет до нашей эры в Вавилоне применяли природный битум как цементирующий и водостойкий материал при строительстве канала под рекой Евфрат. Асфальт широко применялся также во времена Римской империи. Римский писатель Плиний, живший в 1 веке нашей эры, дал описание внешних признаков хорошего асфальта и назвал области его применения в строительстве. Имеются также сведения, что в 15 веке в Перу этот материал широко использовался в дорожном строительстве.

В средние века органические пластические материалы не получили значительного развития. Но только в самом конце 19 столетия учёным и промышленникам удалось получить искусственные волокна и приступить к их промышленному производству.

Нашу современную, да и будущую жизнь вообще нельзя представить без полимеров.

Сегодня полимеры это:

- одежда, которую мы носим;
- строительные и отделочные материалы;
- транспорт: шины, большое количество деталей автомобилей;
- изделия бытового назначения: зубные щетки, пластыри, упаковка продуктов, лекарств, канцелярские принадлежности, игрушки и др.
- лаки, краски, клеи, адгезивы и многое другое.

В 1861-1862 гг. Г. Уильямс выделил из продуктов термического разложения натурального каучука соединение эмпирической формулы C_5H_8 и назвал его изопреном.

А.М. Бутлеров впервые в 1850-1870 гг. осуществил синтез изобутилена и исследование его полимеризации, а также пропилена. Г. Бушарда получил каучукоподобные продукты нагреванием изопрена, а в 1879 г. – действием на изопрен соляной кислоты. Александру Михайловичу Бутлерову принадлежит и открытие основных полимеров на основе формальдегида.

Михаил Григорьевич Кучеров (1881г.) открыл реакции гидратации ацетиленов и получения уксусного альдегида, являющегося основой для промышленного синтеза простых и сложных виниловых эфиров, применяемых в производстве ряда современных полимеров, в частности, поливинилацетата.

В 1905-1908 гг. Карл Гарриес с помощью метода озонлиза установил структуру натурального каучука. Чуть позднее Герман Штаудингер использовал метод озонлиза для доказательства цепного строения макромолекул полимера.

В начале 20 века Иван Лаврентьевич Кондаков – ученик А.М. Бутлерова – разработал способ полимеризации 2,3-диметилбутадиена, а в 1912 г. издал первую в истории химии и технологии синтетического каучука (СК) монографию «СК, его гомологи и аналоги». В то же время И.И. Остроумов исследовал возможность получения СК из этанола. В 1912г. он получил патенты на способ получения полимеров на основе виниловых соединений, а в следующем году опубликовал книгу «Каучук и его гомологи».

Лео Бакеланд создал из двух обычных химических веществ – фенола и формальдегида – смолу (позднее в честь его названную бакелитом), способную формоваться в твёрдое негорючее изделие.

Академик Сергей Владимирович Лебедев (1874-1934) в 1910г. впервые в мире получил образец синтетического дивинилового (бутадиенового) каучука. Исследования, проведённые С.В. Лебедевым, легли в основу современных методов получения бутилкаучука и полиизобутилена.

В 1931г. на опытном заводе в Ленинграде был получен первый блок СК весом 260 кг, а в 1932 г. создано первое промышленное производство СК, в основу которого положен способ, разработанный С.В. Лебедевым и его школой.

В 1907-1914гг. профессор Петров Г.С. положил начало производству синтетических твёрдых материалов на основе конденсации фенола с альдегидами. Именно Петрову принадлежит честь именоваться изобретателем первой русской пластмассы. Метод русских химиков, в отличие от метода Бакеланда, заключался в двухфазной конденсации. На первой стадии происходила конденсация 2-х молей фенола с 1-м молем формальдегида в присутствии значительного количества «контакта Петрова», т.е. нефтяных сульфокислот. Именно в этих условиях получался термопластичный новолачный олигомер, после обезвоживания которого в присутствии избытка формальдегида и «контакта» на второй стадии образовывался термореактивный резольный олигомер. С 1914 года в г. Орехово-Зуево началось производство фенолформальдегидной смолы под названием «карболит». Это же название имел и завод. Был получен пуд карболита, что означало начало производства синтетических смол в России.

В становлении химии и химической технологии в России и в мире в целом неоценим вклад учёных и технологов, работавших в Казани. Ещё в 1890 году там было открыто Казанское промышленное училище. В Казани работали А.М. Бутлеров, Б.А. Арбузов, С.В. Лебедев, В.С. Абрамов, П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович и многие другие. Имена этих замечательных учёных можно найти на обложках большого количества монографий, учебников по химии и технологии пластмасс и эластомеров.

В 1930-1934 гг. академик Николай Николаевич Семёнов впервые сформулировал теорию разветвлённых цепных реакций: о реакционной способности свободных атомов и радикалов, малой энергии активации

этих реакций, о лавинообразном наращивании числа свободных валентностей, об обрыве цепи на стенках и в объёме сосудов, о возможности вырожденных разветвлений и др.

Представления Н.Н. Семёнова были перенесены на реакции полимеризации ненасыщенных соединений в растворах. Эти эксперименты были сделаны Сергеем Сергеевичем Медведевым. Он доказал, что полимеризация – цепной процесс, заложил основы теории полимеризации и способствовал разработке методов синтеза многих полимеров. В частности, в его работах была доказана свободно-радикальная природа активных центров реакций при инициировании полимеризации перекисями и сформулировано понятие «передача цепи».

В 30-е годы развивается получение полимеров методом полимеризации: полистирол, ПВХ, полиметилметакрилат и другие.

1939 год принёс химии полимеризационных процессов важное открытие: академиком Борисом Александровичем Долгопловым обнаружено явление окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. На этой основе им были созданы системы, способные инициировать свободнорадикальную полимеризацию при -50°C , и разработана технология синтеза каучуков методом эмульсионной полимеризации.

В 40-е годы 20 века создаётся промышленное производство таких полимеров, как кремнийорганические, полиуретановые и полиамидные. В создании элементарноорганических полимеров пальма первенства принадлежит академику Кузьме Андриановичу Андрианову. В 1937 году он описал синтез полиорганосилоксана.

В 1940 году было начато производство полиэтилена – одного из распространённых в настоящее время полимеров.

Фундаментальное значение для развития теории и технологии поликонденсации имели работы американского химика Уоллеса Хьюма Карозерса. В 1929-1936 годах им был разработан метод получения нейлона-66, дано обоснование равновесной поликонденсации, введены понятия функциональности мономера, линейной и трёхмерной поликонденсации.

С начала 40-х годов 20 века исследования поликонденсационных полимеров переместился из США в СССР, под руководством Василия Андреевича Коршака были установлены закономерности реакций поликонденсации, открыты неравновесные процессы поликонденсации и полициклизации. Под руководством Коршака разработаны технологии производства волокон анид и лавсан.

Большое число технологий поликонденсационных полимеров: полиуретанов, ароматических полиамидов, ароматических полиэфиров самого различного строения были разработаны во Всесоюзном НИИ синтетических смол (г. Владимир).

В настоящее время исследования поликонденсационных процессов ведутся во многих странах мира и направлены на синтез жидкокристалличе-

ских полимеров.

Эпохальное событие в химии полимеризационных процессов произошло в 1954г, когда Джулио Натта открыл каталитическую стереоспецифическую полимеризацию ненасыщенных углеводородов, установил типы стереорегулярности полимеров – синдиотактический и изотактический и осуществил синтез всех возможных структурных модификаций полипропилена. В 1957 году благодаря его исследованиям впервые получен в промышленности изотактический полипропилен.

Начиная с 60-х годов 20-го столетия каталитическая стереоспецифическая полимеризация становится одним из основных методов получения высококачественных карбоцепных полимеров самого различного назначения.

Первая отечественная технология синтеза стереорегулярного полибутиадена разработана под руководством академика Б.А. Долгоплюска.

2 СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В НАУКЕ О СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

В современной науке о полимерах продолжает существовать ключевая проблема: структура полимера и его свойства. Изучению связи технологических свойств полимерных материалов с их химическим строением, ММР, структурой и другими фундаментальными свойствами посвящена обширная периодическая и монографическая литература. Связь названных свойств с основными характеристиками полимеров на качественном уровне изучена достаточно хорошо. Однако теоретические количественные соотношения, с помощью которых по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим параметрам можно было бы с достаточной для инженерной практики точностью рассчитывать технологические свойства, до сих пор отсутствуют.

Отсутствие общей количественной теории прогнозирования технологических свойств полимерных материалов отрицательно сказывается на формировании строгих и обоснованных технических требований к сырью для получения различных изделий, затрудняет математическое моделирование процессов синтеза и переработки полимерных материалов, и вынуждает, естественно, затрачивать время и средства на изучение полного комплекса технологических свойств материалов в зависимости от основных характеристик и технологических параметров переработки во всем возможном интервале их изменения. Без такой предварительной работы нельзя дать путевку в жизнь новым полимерным материалам и композициям на их основе, создать близкий к оптимальному марочный ассортимент полимерных материалов.

Синтез макромолекул и химические реакции в полимерах – традиционная область исследований в химии высокомолекулярных соединений. Так, область ионной и ионно-координационной полимеризации вошла в новый этап своего развития, когда богатейший арсенал структурных представлений и механизмов стал реально использоваться в современной макромолекулярной инженерии. Синтез полимеров со строго заданными молекулярными характеристиками, реакционноспособных и функциональных полимеров, блок- и привитых сополимеров, соединяющих в себе существенно разные синтетические и природные макромолекулярные фрагменты – вот далеко не полный перечень возможностей, доступных методам ионной и ионно-координационной полимеризации и обогативших препаративную полимерную химию. Развитие этой области принципиально важно для разработки новых полимеров и их композиций, создания материалов и изделий биомедицинского назначения. К актуальным задачам здесь относят исследование механизмов действия новых катализаторов, например редкоземельных элементов.

В области поликонденсации важной задачей является поиск новых эф-

фективных катализаторов. В этом плане интересные перспективы может открыть использование ферментативного катализа. Своего решения ждут проблемы стереоспецифической поликонденсации.

Продолжаются исследования по синтезу металлоорганических полимеров. Помимо полимеров, в которые вводили металлы в виде солей или комплексов ионного типа, все больше внимания уделяется металлоорганическим комплексам, в которых металлы связаны с органической частью макромолекул σ - и π -связями. Получаемые на этом пути полимеры могут обладать каталитическими свойствами, проводимостью и т. д.

Зарождается новая смежная с органическими и элементарноорганическими полимерами область – полимеры со связью металл-металл в основной цепи. Развивается направление, которое называли химией самоорганизующихся систем или «надмолекулярной» химией. Типичными самоорганизующимися системами являются молекулы с мезогенными группами, либо поверхностно-активные и липидоподобные вещества. Последние образуют мицеллы, представляющие собой высокоорганизованные надмолекулярные системы коллоидных размеров, структурно подобные биологическим мембранам. К настоящему времени синтезирован широкий круг поверхностно-активных мономеров с различной структурой гидрофильной и гидрофобной частей молекул и различной локализацией реакционноспособных групп по цепи.

К перспективным отнесены работы, направленные на развитие биотехнологических методов синтеза полимеров. Речь идет не только о таких водорастворимых полимерах, как полисахариды и полифосфаты, но и о полимерах, которые могут быть использованы в качестве конструкционных материалов, например полимеры производных – пропиолактама.

Весьма интересную тенденцию в химии мономеров и полимеров представляет путь синтеза смешанных химических и биотехнологических функционализированных веществ. Суть заключается в том, что некоторые стадии многоступенчатого процесса синтеза (например, окисление, ацилирование и др.) осуществляют микроорганизмы или ферменты, выделяемые из них, а дальше включаются обычные каталитические процессы синтетической полимерной химии.

В общей проблеме тонкого органического синтеза заслуживает внимание использование полимерных катализаторов и реагентов, которые могли бы служить для целей органического синтеза и в гетерофазных процессах в проточном и колоночном режиме, сохраняя свою активность длительное время.

В заключение следует заметить, что серьезные химические задачи встают в связи с экологическими проблемами из-за быстро возрастающих объемов отходов полимерных материалов. Среди важнейших задач, решение которых требует серьезных усилий ученых – микробиологический синтез полимерных материалов, комбинация обычного и микробиологиче-

ского синтезов, разработка биоразлагаемых материалов на основе природных полимеров.

Интенсивно развивается область композиционных материалов с целью создания полимерных материалов с уникальным комплексом свойств для использования в экстремальных условиях, либо для нетрадиционных областей применения. Примерами таких композиционных полимерных материалов являются современные конструкционные и ударопрочные пластики, биodeградируемые, электропроводящие, термостойкие полимеры, полимеры медицинского назначения, в том числе, для изготовления имплантов, компонентов лекарственных препаратов и др.

3 ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СК

Общие направления технологии получения каучуков.

Исходным сырьем в получении каучуков является сырая нефть, которую разделяют на фракции (углеводороды определенного размера) и далее уже используют в синтезе необходимых мономеров. Мономеры используют для производства синтетических каучуков различными методами полимеризации.

Общая схема получения каучуков из углеводородного сырья представлена на рисунке 1.

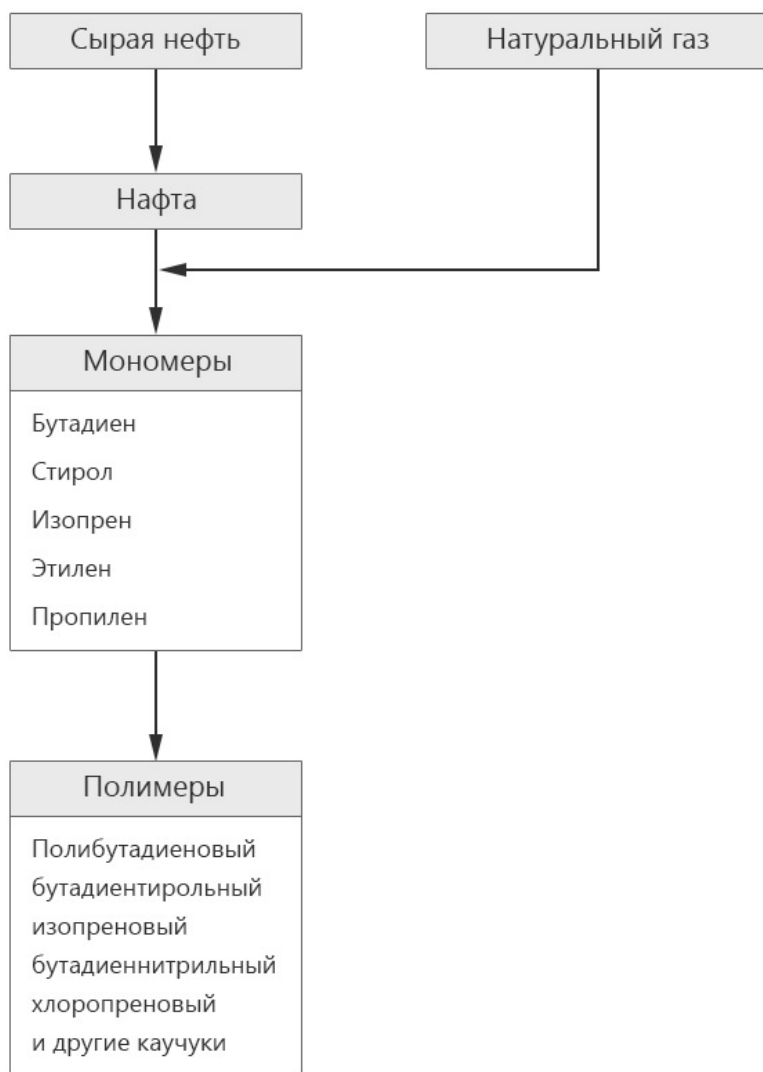


Рисунок 1 – Общая схема получения каучуков из углеводородного сырья

Виды полимеризации

В зависимости от фазового состояния среды, в которой протекает реакция полимеризации, различают несколько видов процесса: жидкофазная, газофазная, эмульсионная и растворная полимеризация. Синтетические ка-

учуки, полученные по разным способам полимеризации, отличаются структурой, следовательно, и свойствами.

Газофазная и жидкофазная полимеризация

Полимеризация бутадиена под влиянием металлического натрия в жидкой среде мономера была первым промышленным методом синтеза каучука. Немного позже был разработан и внедрен в промышленность газофазный метод полимеризации бутадиена. Газофазная полимеризация имела ряд преимуществ по сравнению с полимеризацией в среде жидкого мономера (жидкофазная полимеризация): щелочной металл использовался в виде катализаторной пасты, что увеличивало его поверхность. Получаемый полимер получался более однородным по качеству, производство каучука упростилось и стало более безопасным, также появилась возможность частичной механизации.

В качестве основного компонента катализаторной пасты использовались щелочные металлы: натрий, калий и литий. Наибольшее распространение получил натриевый катализатор, но получаемый каучук характеризовался недостаточной морозостойкостью и эластичностью. В присутствии лития каучук получался с меньшим содержанием 1,2-звеньев в составе полибутадиена, каучук имел лучшую морозостойкость и эластичность. При полимеризации на щелочных металлах получались полимеры с высоким молекулярным весом. Из-за возможных неоднородностей катализатора и местных перегревов реакционной массы иногда наблюдалось образование «хрящей» - твердых трехмерных образований, резко ухудшающих качество каучука.

Газофазная полимеризация применялась в 30-е годы прошлого столетия, но после введения эмульсионной полимеризации, ее популярность резко снизилась. Сегодня газофазная полимеризация сохранилась на единичных заводах, но объем производства каучука по данной технологии очень незначителен. Общим недостатком жидкофазного и газофазного способа полимеризации считается периодичность и невысокое качество каучука по ряду технических показателей.

Эмульсионная полимеризация

Основными преимуществами полимеризации в эмульсии перед полимеризацией в массе мономера (жидкофазной полимеризацией) заключается в том, что процесс протекает с большей скоростью и его можно организовать по непрерывной схеме. Кроме этого процесс хорошо регулируется, так как тепло реакции отводится равномерно, и получаемый полимер имеет более высокий молекулярный вес, более однороден по структуре и качеству. В зависимости от температуры, при которой протекает реакция полимеризации в эмульсии, различают высокотемпературную и низкотемпературную эмульсионную полимеризацию. Низкотемпературные эластоме-

ры обладают более высокими физико-механическими показателями по сравнению с высокотемпературными.

Растворная полимеризация

Полимеризация в растворе обеспечивает эффективный теплообмен в массе раствора, в котором протекает реакция. Поэтому полученный полимер более однороден и обладает лучшим комплексом свойств. Применение органических растворов позволяет использовать в процессе полимеризации различные эффективные каталитические системы, с помощью которых можно осуществлять направленный синтез эластомеров, создавать высокомолекулярные соединения с заданной структурой и свойствами. Технологическая трудность при проведении таких процессов заключается в необходимости работы с катализаторами, многие из которых являются высоко реакционными соединениями, которые изменяют свойства при хранении. Использование таких каталитических систем требует тщательной подготовки и очистки мономеров и растворителей, которые используются в синтезе.

Современные катализаторы для синтеза каучуков

Синтез каучуков стал значительно эффективнее с изобретением катализаторов Циглера-Натта.

Катализаторы на основе титана были открыты и запатентованы осенью 1953 года группой немецких химиков под руководством Карла Циглера, при этом заявлялась способность синтезировать высокомолекулярный полиэтилен. Первое время найденные соединения назывались смешанными мюльхаймскими катализаторами по месту расположения лаборатории (Мюльхайм-на-Руре), однако вскоре за ними закрепилось название катализаторов Циглера.

Для синтеза упорядоченных полимеров, в первую очередь альфа-олефинов, катализаторы были использованы итальянцем Джулио Натта, дружившим и сотрудничавшим с Циглером с 1940-х годов и убедившего компанию Montecatini, где Натта работал консультантом, выкупить права на использование результатов Циглера.

За эти достижения Циглеру и Натте в 1963 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

Полученный Циглером полиэтилен низкого давления был чересчур «жестким» и неудобным для переработки. Температура его размягчения и плотность оказались значительно выше, чем у широко известного в то время полиэтилена высокого давления, созданного английскими химиками перед Второй мировой войной.

Натта решил применить циглеровский катализатор к пропилену. Первые эксперименты с триалкилалюминием и тетрахлоридом титана (катализатор Циглера) в качестве продуктов давали смесь полипропиленов с

аморфными и кристаллическими фракциями. Тогда, несколько модифицировав катализатор (вместо TiCl_4 был использован TiCl_3), Натта получил новый класс синтетических высокомолекулярных соединений – стереорегулярные полимеры.

В 1954 году Натта и его коллеги открыли метод каталитической полимеризации пропилена, при котором образующийся высокомолекулярный продукт отличался тем, что все боковые цепи каждого мономерного звена в нём были расположены по одну сторону молекулы, а не ориентированы в разные стороны.

Натта обнаружил, что новый полимер был прочным, обладал высокой точкой плавления, высокой степенью кристалличности и во многих отношениях превосходил полиэтилен, полученный Циглером. Проведённые им рентгенографические и электронографические исследования нового материала с целью установления его молекулярной структуры показали, что новые катализаторы Циглера вызвали образование макромолекул с необыкновенным регулярным атомным пространственным соотношением. Получение кристаллического полипропилена открыло новую область полимерной химии – стереоспецифическую полимеризацию. Новый класс полимеров с объёмно упорядоченной структурой получил название стереорегулярных, а каталитические системы на основе триалкилалюминия и трихлорида титана и другие подобные стали называть катализаторами Циглера-Натты. Эти катализаторы позволяют химикам осуществлять полный контроль над структурой и пространственной ориентацией новых полимеров.

С помощью супруги, профессора лингвистики, Натта разработал номенклатуру стереорегулярных полимеров и получил все мыслимые типы регулярных структур: синдиотактические, изотактические, а также атактические с различной степенью регулярности, линейные неразветвлённые полимеры других моноолефинов. Все эти сложные названия, которые Натте подсказала его жена-лингвист, обозначают трёхмерную ориентацию макромолекул.

Катализаторы Циглера-Натта удешевили производство синтетических каучуков, и благодаря этому в современной промышленности получили широкое распространение все возможные этилен-пропиленовые каучуки, сокращённо именуемые СКЭП (двойные сополимеры) или СКЭПТ (тройные сополимеры этилена, пропилена и диена).

Краткие сведения о технологии получения некоторых видов синтетических каучуков

Бутадиен-стирольный каучук

Бутадиен-стирольный каучук наиболее широко используемый синтетический каучук. Этот сополимер образован из двух мономеров: стирола и бутадиена. Базовая технология производства была изобретена в 1927 году

в Германии. Активная катализаторная система сшивала молекулы мономеров, которые находились в водной эмульсии, и образовывала бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) звенья. Эмульсия образовывалась под действием поверхностно-активных веществ или мыла. Данный процесс был назван эмульсионной полимеризацией.

Получение бутадиен-стирольного каучука по технологии высокотемпературной эмульсионной полимеризации.

Мономеры образуют эмульсию в воде под действием поверхностно-активных веществ, и реакция протекает при температуре 50 °С. При данной температуре конверсия составляет 5-6 % в час, и процесс полимеризации останавливают при 70-75 % конверсии, так как более глубокая конверсия может вызвать ухудшение физических свойств каучука. Завершение полимеризации (обрыв роста цепи) осуществляется добавлением ингибитора, такого как гидрохинон, который быстро реагирует с радикалами и окисляющими агентами. Ингибитор разрушает любой оставшийся инициатор (катализатор) и реагирует со свободными полимерными радикалами. Не прореагировавшие мономеры затем удаляются; сначала испарением при атмосферном давлении с последующим понижением давления, затем отгонкой низкокипящих фракций водяным паром в колонне.

Дисперсия антиоксиданта добавляется для защиты продукта от окисления. При добавлении соляного раствора латекс коагулирует частично, а затем полностью под воздействием серной кислоты. Коагулированные крупинки затем моют, сушат и упаковывают для отгрузки.

Получение бутадиен-стирольного каучука по технологии низкотемпературной эмульсионной полимеризации.

Основная разница между двумя процессами эмульсионной полимеризации (высокотемпературной и низкотемпературной) в системе инициации. Используя более активную систему инициации, полимеризация может быть осуществлена при 5 °С с высоким процентом конверсии. Для иницирования процесса используется высокоэффективная окислительно-восстановительная система. Низкотемпературную полимеризацию останавливают при 60 % конверсии.

При понижении температуры эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом от плюс 96 °С до минус 17 °С в сополимере повышается содержание 1,4-транс-звеньев с 51 до 80 % и снижается содержание 1,2-звеньев. При пониженной температуре образуется менее разветвленный сополимер с меньшей полидисперсностью.

Получение бутадиен-стирольного каучука по технологии растворной полимеризации.

Растворный бутадиен-стирольный каучук был произведен в небольшом количестве в 1960 году, когда ученые из компании «Firestone» открыли, что литий может быть использован для производства бутадиен-стирольного каучука растворным методом. Этот процесс стал популярным

в поздние 1980-ые годы. Значительные мощности были построены в США, Европе и Японии, несмотря на уже существующие большие мощности эмульсионного бутадиен-стирольного каучука, построенные во время и сразу после Второй Мировой Войны. Промышленный синтез бутадиен-стирольных каучуков в растворе на металлоорганических катализаторах осуществляется при сополимеризации бутадиена со стиролом в неполярной среде в присутствии многофункциональных литийорганических соединений.

Полученный продукт имеет узкое молекулярное распределение, меньшее разветвление в цепи, более светлый цвет и меньшее содержание не каучуковой субстанции по сравнению с эмульсионным бутадиен-стирольным каучуком. Как результат, каучук, полученный растворной полимеризацией, имеет лучшую стойкость к истиранию, лучшую гибкость, большую способность к восстановлению после деформации и более низкое тепловыделение при многократных деформациях, чем эмульсионный каучук. В то время как прочность на растяжение, модуль, прочность на удлинение и цена обоих каучуков оказываются сравнимыми.

Технология получения полибутадиенового каучука

Полибутадиеновый каучук производится полимеризацией бутадиена. Советские химики впервые произвели полибутадиеновый каучук в 1932 году под действием металлического натрия. Благодаря этому возникла возможность производить шины из каучука собственного производства и не зависеть от импорта. Но широкую популярность в промышленном использовании и производстве полибутадиеновый каучук получил после открытия металлоорганического катализатора для полимеризации бутадиена в углеводородном растворе (50-е годы). В мировом промышленном производстве бутадиеновых каучуков применяют два типа катализаторов: на основе галогенидов титана и алюминийтриалкилов («титановая» каталитическая система) и на основе растворимых в углеводородах соединений кобальта и диалкилалюминийхлоридов («кобальтовая» каталитическая система). Также существуют каталитические системы на основе π -аллильных комплексов никеля.

Количество катализатора определяет величину средней молекулярной массы и характер молекулярного распределения получаемого полимера. Так, при низких дозировках катализатора образуются более высокомолекулярные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Такой полимер, как правило, имеет высокую жесткость и неудовлетворительные технологические свойства. С повышением дозировки катализатора снижается молекулярный вес полимера и расширяется его молекулярное распределение, что положительно сказывается на технологических свойствах каучука.

1,4-цис-бутадиеновые каучуки, получаемые с применением «титановой» и «кобальтовой» каталитических систем, отличается по микроструктуре, пласто-эластическим и технологическим свойствам. «Титановый» каучук содержит 87-92 % 1,4-цис-звеньев, а «кобальтовый» – 95-97 %. На всех стадиях процесса полимеризации «титановый» каучук имеет узкое молекулярно-весовое распределение. При полимеризации бутадиена под влиянием «кобальтовых» катализаторов до степени превращения 40-50 % полимер практически линеен и имеет узкое молекулярное распределение; с ростом цепи образуются разветвления, и полимер приобретает значительную полидисперсность. Отмечается, что в процессе обработки при малых нагрузках более податлив каучук «титановый», а при больших – «кобальтовый».

При использовании литиевого катализатора (например, бутиллития) получается полибутадиеновый каучук с низким содержанием цис-звеньев. Данный каучук относится к разряду спецкаучуков. В частности он применяется в шинной промышленности при производстве протекторов шин. Небольшое содержание данного каучука в рецептуре приводит к улучшению сцепления шины с мокрой дорогой.

Технология получения бутилкаучука.

Впервые бутилкаучук был получен в США в 1937 году сополимеризацией изобутилена с небольшим количеством диенового углеводорода при низкой температуре в присутствии катализатора катионной полимеризации. Процесс производства бутилкаучука связан с использованием низких температур (чтобы реакция началась, необходима температура -96°C). Изобутилен используется 95 % чистоты и изопрен 92 % чистоты. Основная часть мирового производства бутилкаучука осуществляется растворной полимеризацией. Изобутилен и небольшое количество изопрена сополимеризуются по способу катионной полимеризации под действием хлорида алюминия в метилхлориде при -100° - -90°C . Как альтернатива, этот процесс может протекать в углеводородном растворе при той же температуре.

Технология получения этилен пропиленовых каучуков.

Данные каучуки являются сополимерами этилена и пропилена (а также диена). Этиленпропиленовый каучук был впервые представлен в 1962 году в США. Его промышленное производство началось в 1963 году, используя стереоспецифические катализаторы. Этилен пропиленовые каучуки могут быть произведены непрерывным процессом растворной полимеризации. Процесс растворной полимеризации протекает в жидком пропилене. Для сополимеризации этилена с пропиленом применяются различные каталитические системы, в том числе состоящие из алкилпроизводных алюминия (чаще всего триизобутилалюминий или диизобутилалюминийхлорид) и соединений ванадия (например, тетрахлорид ванадия, трихлорокись вана-

дия, триацетилацетонат ванадия) или титана. Газофазная полимеризация этиленпропиленового каучука также возможна.

Технология получения цис-1,4-полиизопренового каучука.

Данный вид каучука является наиболее важным синтетическим каучуком общего назначения. Обычно его называют «синтетическим натуральным каучуком». Этот каучук является химическим аналогом натурального каучука и практически дублирует его поведение и свойства – химическая формула и структура одинакова с натуральным каучуком. Цис-1,4-полиизопрен производится полимеризацией изопрена. Впервые он был получен в 1954 году при использовании катализатора Циглера-Натта, который представлял собой тетрахлорид титана в сочетании с триалкилалюминием.

Синтетический полиизопреновый каучук был промышленно представлен в 1960 году компанией «Shell Chemical Company» под названием «Shell Isoprene Rubber». Компания «Goodyear» начала промышленное производство этого каучука в 1962 под названием «Natsyn», а «Ameripol Inc.» в 1968 году под названием «Ameripol SN». В настоящее время цис-1,4-полиизопреновый каучук представлен 14 различными видами – общего назначения, легкой переработки, высокой чистоты, маслonaполненный и в латексной форме. С содержанием цис-1,4-полиизопрена более чем 90 %, каучук получают по методу растворной полимеризации при использовании координационных катализаторов. Цис-1,4-полиизопреновый каучук заданного молекулярного веса может быть также получен анионной полимеризацией.

Координационный катализатор в основном представляет собой смесь триалкила алюминия и тетрахлорида титана в мольном соотношении Al/Ti близкой к 1:1. Координационные катализаторы функционируют в виде суспензии. Они подходят для производства каучука с содержанием от 96 до 98 % цис-1,4-полиизопрена. Соединения алкил лития также важные катализаторы, используемые в производстве полиизопренового каучука. Их применение позволяет обеспечить контроль молекулярного массового распределения в каучуке, предотвращает гелеобразование и не оставляет примесей, способствующих старению резины. В отличие от координационных катализаторов, алкил литиевый катализатор растворим в воде и характеризуется отсутствием стадии завершения реакции. Полиизопрен, полученный на алкил литиевом катализаторе, имеет содержание цис-звеньев в каучуке от 92 до 95 %.

Основными шагами в производстве полиизопренового каучука является подготовка и очистка сырья, полимеризация, деактивация катализатора и его удаление, регенерация растворителя, осушение и упаковка. На стадии подготовки сырья из мономера удаляются полярные соединения такие как вода, кислородсодержащие органические соединения, кислород и другие

вещества, которые снижают активность катализатора. Активные водородсодержащие соединения и углеводороды как ацетилен, циклопентадиен и циклопентен также исключаются соответствующими процедурами очистки.

Полимеризация протекает в инертном углеводородном растворителе. Полимеризация изопрена под действием координационного катализатора протекает при 50 °С, после полимеризации катализатор деактивируют. Катализатор удаляется с помощью спирта или водно-спиртовых растворов. Оставшийся растворитель после полимеризации обрабатывается паром, очищается и используется вновь. Для защиты полимера во время текущих операций и хранения добавляется антиоксидант. На финальной стадии обработки полиизопреновый каучук промывается в воде, осушается и упаковывается.

3.1 ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СК

В Российской Федерации, как и во всем мире, промышленность синтетического каучука (СК) является одной из важнейших и сложнейших (наукоемких) завершающих стадий трансформации углеводородного сырья в высокотехнологическую продукцию широкого спектра применения для потребительского рынка. Уровни производства, потребления и ассортиментный ряд каучуков являются индикаторами развития резиновой промышленности (т.е. шинной, РТИ и других изделий), а сравнительные сведения о текущих количествах и изменениях в динамике выпуска по СК в РФ, равно как и СК+НК в мире, пока имеют важное индикативное значение для оценки состояния всей экономики в государстве.

Спрос на СК в мире за последнюю десятилетку (с 2005 по 2015 года) вырос почти на 35 %, достигнув практически 16,7 млн.т., а суммарное потребление СК и НК составило около 27 млн.т., т.е. рост на 29 % (таблица 1). В общем объеме мирового производства и потребления доля СК выросла за указанный период с 55,7 до 59,3 %. В 2015 году по сравнению с 2014 г. потребление каучуков увеличилось немного на 1,4 % (1,1 % за счет роста СК и 1,8 % НК). Необходимо отметить, что для производства шин в РФ каучука идет примерно до 73-75 %, в отличие от мирового, где это значение (без НК) сейчас чуть больше половины и, вероятно, сохранится на этом уровне, т.е. 51-53 %. Потребление синтетических каучуков в среднесрочной перспективе может увеличиться до 19,5-20 млн.т./год, и, одновременно, предполагается значительное повышение использования натурального каучука до 15,5-16,0 млн.т., т.е. суммарно прогнозируется рост еще на 26 % к 2020-2022 г.г. При позитивном сценарии в нашей стране спрос также может повыситься на 200-250 тыс.т.

Таблица 1 – Мировое производство и потребление каучуков, Кт

Наименование	Год						
	2009	2013	2014	2015	15/14, %	15/13, %	15/09, %
НК:							
Производство	9723	12281	12111	12267	101,3	99,9	126,2
Потребление	9280	11430	12134	12348	101,8	108,0	133,1
СК:							
Производство	11488	14199	14179	14435	101,8	101,7	125,6
Потребление	11288	14164	14270	14431	101,1	101,9	127,8
СК+НК:							
Производство	21211	26480	26290	26702	101,6	100,8	125,9
Потребление, вт.ч.	20568	25594	26404	26779	101,4	104,7	130,2
производство в РФ	1125	1446,2	1315,8	1404,8	106,8	97,1	124,9

Основной рост, в прошедший период, мощностей по производству практически всех типов каучуков наблюдался и в дальнейшем прогнозируется в странах Азиатского и Африканского континентов – около 2,5 млн. т. Суммарно в Европе и РФ планируется рост примерно на 500-550 тыс. т. Из СК общего назначения наибольший темп ввода новых производств следует ожидать для полибутадиена, полиизопрена. Продолжится наращение мощностей по выпуску и эмульсионного БСК. Значительное повышение планируется для сополимеров изобутилена – БК, ГБК и других марок – на 25 % и более. При этом наблюдаемая перспектива подъема характерна практически для всех специальных типов СК – ЭПДМ, БНК, ХП. Но наибольший увеличение будет наблюдаться для растворного бутадиен-стирольного каучука (РБСК) различных марок – более 30 %, а также и диен-стирольных термоэластопластов, получаемых методом растворной анионной полимеризации.

Доля сополимерных БСК в общем объеме производства СК составляет на протяжении длительного периода времени около 36-37 % (~7 млн.т год) и к 2018-2020 годам увеличится до 8 млн. т. год. При этом доля РБСК повысится с 31 % (данные на 2015 г.) до 37 %, т.е. с 2,2 млн.т. до 3,0 млн.т., в то время как рост мощностей по э-БСК прогнозируется всего на 210 Кт., или до 5,2 млн.т. год. Продолжится наращение объемов выпуска и диен-стирольных термоэластопластов различных типов и марок. Сохранятся производства «литиевых» типов полибутадиена специальных марок, используемых для получения ударопрочного полистирола УПС на уровне 400 тыс.т., а также с высоким содержанием винильных звеньев. Методом анионной полимеризации выпускается около 20 Кт низкомолекулярных полидиенов и сополимерной продукции, синтетический полиизопрен в небольших количествах (до 100 Кт) как с высокой, так и низкой молекулярной массой.

Объем произведенного СК в России в 2015 году составил около 1241 Кт и немного превысил на 7,8 % объем выпуска 2014 года. Однако, при этом, по сравнению с предшествующим 2013 годом объем выпуска сократился на 2,3 %. В 2013 г был зафиксирован максимальный показатель ~1267 Кт, а в 2009 году глобального кризиса было произведено около 977 Кт (в 1988 г. произведено в СССР СК более 2,1 млн. т). Несмотря на восстановление количества произведенного СК в России в последние годы, относительная доля от мирового производства падала и достигла 7,0 % (9,0 % в 2005г.). Существующая загрузка по мощностям за анализируемое время варьировалась, достигая максимум 74 %, минимума 62 % в 2009 г., и 71 % в 2015г. (Средняя общемировая цифра по этому показателю была 80-83 %, но в 2015 году снизилась также до 74 % из-за роста мощностей при снижении производства).

Исходя из потребностей отечественных шинной и других промышленных, использующих СК, следует признать, что по большей части этот бизнес в РФ является экспорториентированным (что, в целом, можно считать позитивным фактором). И, следовательно, его конкурентоспособность и развитие в дальнейшем будет зависеть не столько от затратных составляющих, сколько от высокого уровня и стабильности качественных показателей выпускаемой сегодня продукции и появлении разнообразного нового типа и марок каучуков, в том числе растворных БСК и других типов. За последние 10-15 лет ассортимент СК постоянно расширяется путем получения полидиенов и сополимеров диенов со стиролом и другими мономерами с выстроенной архитектурой макромолекул, очень высокой стереорегулярностью полимерной цепи и ее модификацией полярными группами, нанонаполнителями и другими составляющими. Таким образом, решаются задачи, в первую очередь шинной промышленности, получения протекторных и других резин с требуемым комплексом свойств. Известно, что современные шины должны обладать следующим комплексом свойств:

- максимальным сцеплением с дорогой;
- точными и предсказуемыми показателями управляемости при любых условиях эксплуатации;
- минимальным сопротивлением качению;
- должна иметь максимальный пробег.

И создание «интегральных» каучуков и технологий получения конечных продуктов – шин на текущий момент является первостепенной задачей для мировой промышленности и, конечно, для Российской.

История создания производства СК в России неразрывно связана с именами Кондакова И.Л. (1857-1931гг.), Остромысленского И.И. (1880-1939), Бызова Б.В. (1880-1934), С.В. Лебедева (1874-1934гг.) и других ученых. Научно-технические разработки коллектива С.В. Лебедева, получившие на тот момент приоритет и поддержку руководства СССР, позволили в начале тридцатых годов двадцатого века создать в кратчайший срок сна-

чала опытные, а затем и первые крупномасштабные промышленные установки по получению дивинила из спирта и синтетического бутадиенового каучука на «натриевом» катализаторе. Так началась эпоха полибутадиенового каучука, путей поиска каталитических систем (анионного и другого типа), его синтеза и улучшения качества продукта в связи с изменяющимися требованиями потребителей (шинной промышленности).

Первоначально в качестве катализаторов использовались щелочные металлы, и процессы осуществляли по гетерофазной или газофазной технологии. Разработка растворной технологии получения полидиенов, их сополимеров под действием анионных каталитических систем позволило наладить производство сотни марок, как эластомеров, так и термоэластопластов общим годовым объемом более 5,5 миллионов тонн. И пока эти направления в мировой отрасли СК развиваются наибольшими темпами.

В России методом анионной полимеризации в настоящее время производится немного каучуков – это сополимерные бутадиен – стирольные типа ДССК (мощность 30 Кт год на АО «ВСК», там же термоэластопласты – ДСТ(СБС) различных марок (85 Кт год), до 40 Кт «литиевого» растворного полибутадиена на ПАО «НКНХ», который в основном идет как эластомерная составляющая при производстве ударопрочного полистирола. С начала 2013 года на этом же предприятии начато освоение производства (выпуск 2500 тонн в 2013 году) бутадиен-стирольного сополимера блочного строения и отработки технологии получения статистического РБСК с улучшенным комплексом свойств. С 2015г. заявлена мощность производства различных марок р-БСК до 60 Кт. Ранее, с середины 1970-х годов до 1995 года, на двух заводах СК – Ефремовском сейчас ОАО «ЕЗСК») и Воронежском, было организовано крупномасштабное производство (по 30 Кт год) различных марок полибутадиена под действием каталитических систем на основе н-бутиллития, в том числе и с высоким содержанием винильных звеньев.

Важнейшими направлениями развития анионных эластомеров являются увеличение количества и ассортимента СК, а именно: получение модифицированных (функционализированных и мультифункционализированных) по длине и двум концам цепи, с подвешенными ФГ; сочетающие разветвленную и линейную природу (со)полимерных цепей и т.п.; заданной макро(по составу) – и микроструктуры, включая и «тройные» сополимеры – бутадиена, изопрена и стирола (для понимания, «триэласт» – эмульсионная марка, растворный – СИБК). В целом одна из главных задач создание, так называемого «интегрального» типа каучука, применение которого позволит создавать всепогодные легковые шины при пониженной массе в 1,5-1,8 раза (с 10-12 кг до 6,5 кг).

Складывающую на текущий период времени общемировую тенденцию для производителей (да и в целом для потребителей) каучука можно оценить следующими факторами. Появляются новые типы, модификации кау-

чука и активных наполнителей. При этом, следует понимать, что эти процессы или зачастую конкурируют, или могут давать хороший синергизм. Резко возрастает роль процессов смешения (и, в том числе, в резиносмесях), что обеспечивает возможность реализации всех ресурсных преимуществ новых материалов. Становится очевидным и усиливающая роль производителей каучуков, как в техническом сопровождении своей готовой продукции, так и в производстве резиновых смесей в целом за счет имеющейся возможности получения («жидкофазной», «интегральной» технологий) наполненных эластомерных композиций.

Продажа шинного бизнеса компанией ПАО «Сибур-Холдинг», в том числе и зарубежной «Pirelli», наряду с реализацией планов других иностранных производителей шин, по строительству новых и значительному расширению действующих мощностей на территории РФ, ориентирование на экспортирование шин и СК, служат предпосылкой появления не только новых типов и марок СК (и необходимым современным составляющим резиновых смесей), но будут стимулировать быстрее освоение передовых технологий их производства.

Задача снижения сопротивления качению шины без ущерба характеристикам сопротивления проскальзыванию на мокрой дороге и сцепления, а также износостойкости, традиционно была труднорешаемой проблемой. Для всех этих требований химические и физические свойства материала протектора шины играют главную, если не ключевую роль, и чтобы уравновесить данные несовместимые характеристики, при производстве шинных протекторов используются смеси различных каучуков, например, растворных и эмульсионных бутадиен-стирольных, бутадиеновых, изопреновых каучуков и др.

К настоящему времени становится все более ясным насколько важно использовать в шинной промышленности не просто смесь изопренового, бутадиенового и бутадиен-стирольных каучуков, а тройной сополимер из соответствующих блоков и звеньев или полидиены (сополимеры) блочного строения по микроструктуре и т.п. В ряде зарубежных сообщений отмечается, что такой «интегральный» сополимер позволяет получать протекторные резины, превосходящие традиционные резины по эксплуатационным характеристикам, а также отвечающие самым высоким требованиям по экономии топлива. Данные сополимеры состоят из блоков – сегментов, имеющих различные температуры стеклования. Такой материал обладает широко- (би)модальным распределением тангенса механических потерь, что и позволяет удовлетворять все выше перечисленные требования.

Варьируя условия и каталитические системы, возможно достижение свойств термопластичных эластомеров, что также открывает широкую перспективу создания новых технологий для получения конкурентоспособных как на российских, так и на зарубежных рынках синтетических материалов. Такие продукты могут широко применяться в строительстве,

шинной промышленности, автомобилестроении и машиностроении, промышленности РТИ и многих других областях.

3.2 АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА СК ЗА ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ

Объём выпуска различных типов СК в 2016 году в России составил ~1302 Кт (105,0 % по сравнению с 2015г.) или 102,8 % от уровня 2013 года, т.е. этот показатель стал максимальным в истории производства эластомеров в РФ с 1992г. Загрузка отечественных мощностей достигла 72 % (высокое значение наблюдается при производстве (Г) БК – 89 %, СКН – 96 %, наименьшее – 49,0 % СК(М)С).

ПАО «Нижекамскнефтехим» (НКНХ) было произведено максимальное количество различного типа каучука в 2016 году ~ 670,84 Кт или 51,5 % от общего объема выпуска СК в нашей стране. Рост данного показателя по отношению к 2015г. на 3,6 % и к 2013 г. на 5,0 %. На предприятиях, входящих в ПАО «Сибур-Холдинг» – ООО «Сибур-Тольятти»(СТ), АО «Воронежсинтезкаучук» (ВСК) и ОАО «Красноярский завод СК»(КрЗСК), произошло увеличение выпуска СК всех типов (доля от общего – 34,1 %), как по отношению к 2015г. на 6,9-10,1 %, так и к 2013г. на ~11 %, за исключением производства каучуков на ООО «СТ», где показатель 2013 года не достигнут на 1,6 %.

Объём выпуска каучука СКИ-3 в 2016г. (401,9 Кт) увеличился на 3,4 % по отношению к 2015 году, но ниже на 2,2 %, чем выпущено в 2013 году. ПАО «НКНХ» – занял долю в 67%, ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак) – 18,5 %, хотя данный производитель выпускал в 2011, 2012 годах 115-111 Кт. В 2016 году предприятием увеличен выпуск СКИ на 14,3 % по отношению к 2015 году и предполагаем, что рост продолжится в текущем и следующем годах.

В 2015 г. на ОАО «Синтез-Каучук» (СК) начато освоение производства «неодимового» полиизопрена марки СКИ-5Д для кабельной продукции, СКИ-5ПМ для пищевой отрасли и производство различных марок «неодимового» СКИ увеличилось до максимального значения – 9,33 Кт в 2016г, что в 1,53 раза больше, чем в 2015 году и в 3,1 раза по сравнению с 2013 годом.

Производство цис-1,4-полибутадиена в 2016г. выросло по отношению к 2015 году на 6,0 % до 306,8 Кт и это больше на 2,3 %, чем в 2013г. С мая 2016 года прекращен выпуск СКД на ОАО «ЕЗСК» и пока мощность (120 Кт/год) законсервирована. Доля от общего объема за 2016г. упала до 2,5 %, при 63,6 % ПАО «НКНХ» (с учетом СКД-Л) и 33,9 % АО «ВСК» (суммарно СКД «титанового» и «неодимового» типа). И если, начиная с 2010 года, выпуск СКД на АО «ВСК» уменьшался до 2014 г., то за послед-

ние два года производство повысилось на 30 %. Потребление цис-1,4-полибутадиена на внутреннем рынке, полученного под действием «неодимовой» каталитической системы продолжает расти - доля достигла 53,9 % от всего поставленного на отечественный рынок СКД. Но относительная доля импорта такого типа каучука упала в 2016 году по сравнению с 2015 годом на 10 % при росте абсолютного значения до 13,7 Кт.

Выпуск эмульсионных сополимерных марок БСК (стирольных и альфа-метилстирольных) составил в 2016г. 186,8 Кт, что на 2,2 % меньше, чем в 2015г. Но в 2014 году – всего 153,2 Кт - 71,5 % от 2013 ., а в 2015 году отмечается рост до 191 Кт, хотя в год глобального кризиса – 2009г. ~215 Кт. Загрузка имеющихся мощностей по э-БСК была всего 49 %, экспорт немного вырос до 60 %.

За рассматриваемый период продолжался рост производства (га-ло)бутилкаучука - (Г)БК и в 2016 году был достигнут пока максимальный объем - 267,7 Кт, что на 12,5 % больше чем в 2013 году и на 5,2 % по сравнению с предыдущим 2015 годом. При этом с 50 Кт (2013 г.) до 61,1 Кт выросло количество БК, выпущенного ООО «СТ». Доля ГБК (от ГБК + БК), произведенного ПАО «НКНХ», составляет 65%, хлорбутилкаучука повысилось на 33,2% до 33,3 Кт и бромбутилкаучука на 1,1 % до 101,1 Кт.

Наблюдается небольшое увеличение производства на ОАО «Уфаоргсинтез» этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) – до 3,06 Кт, что больше, чем в 2015 г. (2,9 Кт), но это 75 % по отношению к 2013г. Потребление СКЭПТ на внутреннем рынке сохраняется на уровне ~10 Кт, но доля импорта снизилась до 70 % (в 2015 г - 80%). На ОАО «КрЗСК» было получено нитрильного каучука СКН (БНКС) в 2016 г. 40,9 Кт, что на 6,8 % больше, чем в 2015 и 110,5 % от уровня 2013 г.. АО «ВСК» увеличено производство растворного бутадиен-стирольного каучука (ДССК), до 13,8 Кт (12,1 Кт в 2014 г. и 9,2 Кт в 2015 г.), хотя максимальный показатель был установлен в 2013 году – 15,7 Кт. Доля экспорта ДССК в 2016 г. составила почти 68 %, в том числе, и за счет расширения марочного ассортимента готовой продукции. Термоэластопластов (ДСТ, СБС) получено в прошедшем году 73,3 Кт, что составляет 126,4 % от уровня 2015г. и в ~1,75 раза больше, чем в 2013г. Экспорт СБС, ДСТ в 2016 году достиг максимальной пока величины – 42,8 Кт. Выпуск «литиевого» полибутадиена – каучука СКД-L на ПАО «НКНХ» в 2016 году составил 22,5 Кт (35,8 Кт в 2015г.) или 68,2 % от 2013 г. С высокой загрузкой (более 95%) на ОАО «ЕЗСК» работает мощность единственного в России производства полиизобутилена – высоко- и низкомолекулярного (~ 3,9 Кт в 2016 году).

Относительная величина экспорта эластомеров (от всей произведенной продукции) сохранилась на уровне 76 %, хотя в 2013г. была 64 %. Наибольшая доля экспорта отмечается для СКД (79 %) и (га-ло)бутилкаучука - (Г)БК (96,7 %). Внутреннее потребление всех типов «российского» каучука и импорта (СК+НК) в 2016 г. составило 476,8 Кт,

при импорте эластомеров 160,5 Кт. Поставки от российских производителей (316,3 Кт) снизились по сравнению с 2015 г. на 2,8 % и 2013 г. на 30,6 %. Продолжается рост абсолютного количества потребления «неодимового» цис-1,4-полибутадиена, растворного бутадиен-стирольного каучука на внутреннем рынке. Существенно вырос импорт НК до 102,2 Кт, что на 14,3 % больше чем в 2015г. и на 34,5 % по сравнению с 2013 годом.

Обсуждаются основные причины препятствующие дальнейшему активному росту мощностей и производства СК в России, и приводятся возможные перспективные сценарии развития на ближайший период до 2020 и 2025г.г.

4 ПОЛИИЗОПРЕН

Полиизопрен – продукт стереоспецифической растворной полимеризации изопрена. Микроструктура полиизопренов оказывает решающее влияние на физико-механические свойства резин на их основе. В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев (рисунок 2):

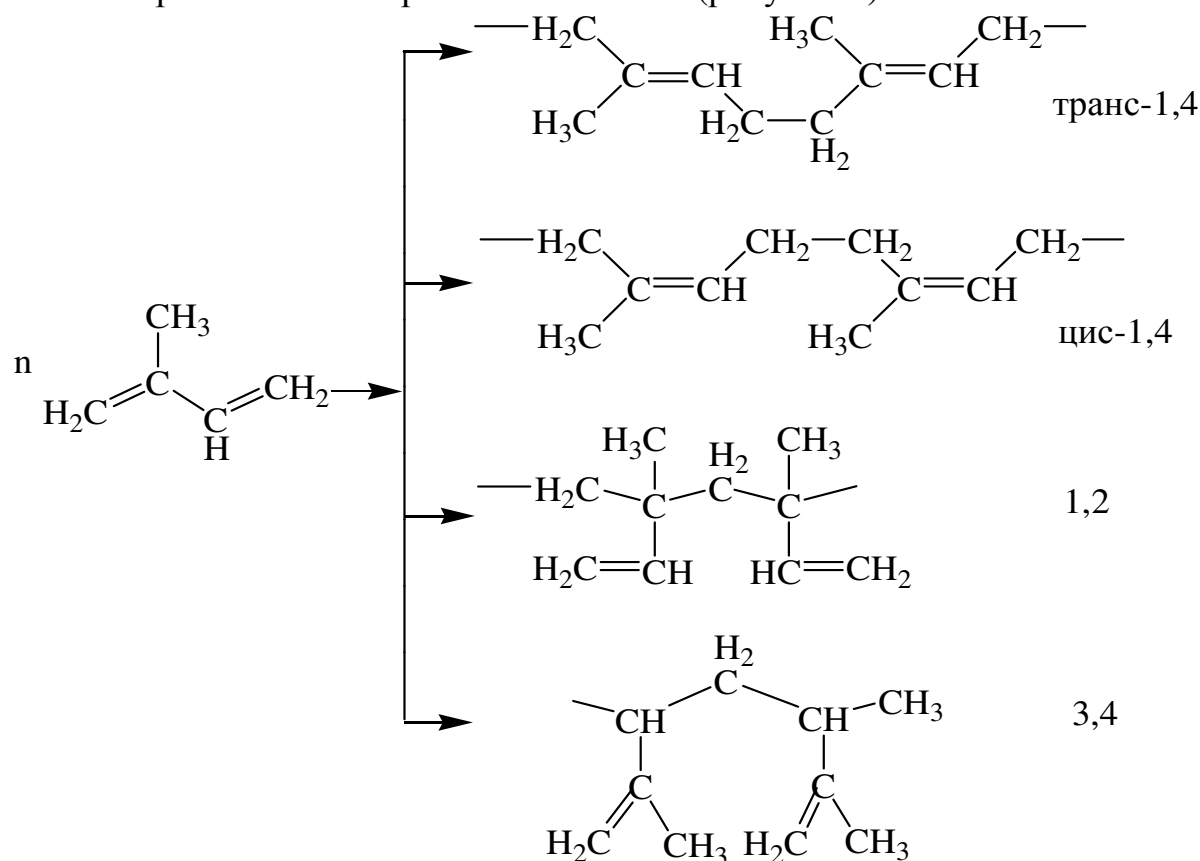


Рисунок 2 – Строение возможных изомерных звеньев изопрена в полимерной цепи

Цис-1,4-полиизопрен производится полимеризацией изопрена. Впервые он был получен в 1954 году при использовании катализатора Циглера-Натта, который представлял собой тетрахлорид титана в сочетании с триалкил алюминием. В нашей стране первый завод по производству стереорегулярного полиизопрена был построен в 60-х годах 20 века в г.Волжском.

Данный вид каучука является наиболее важным синтетическим каучуком общего назначения. Обычно его называют «синтетическим натуральным каучуком». Этот каучук является химическим аналогом натурального каучука (НК) и практически дублирует его поведение.

И хотя СКИ-3 называют аналогом НК, но есть различия: по содержанию цис-1,4 – структур (СКИ-3 – 99,9 %, НК – 97,0-98,0 %); наличие в НК природных фрагментов различной природы; в ММХ и другие.

Все это обуславливает и получение разных показателей для одинаковых по составу резиновых смесей, особенно, в когезионных свойствах «сырых» резин.

Изопреновый каучук состоит из молекул различного молекулярного веса, который колеблется в широких пределах от 150000 до 1000000 и выше.

Внешний вид СКИ-3 – однородная, монолитная, эластичная масса темного цвета. Удельный вес каучука – 0,91-0,92 г/см³. Каучук горюч, не ядовит, растворим в бензоле, бензине, хлороформе и других растворителях. Многие физико-химические свойства СКИ подобны свойствам НК – температура стеклования минус 70 °С, кристаллизации минус 25 °С., что совпадает с соответствующими показателями НК.

СКИ на 100 % состоит из углеводородного мономерного звена – изопрена, в отличие от натурального каучука, который имеет в своем составе протеины, смолы и т.д. (до 6 %). Несмотря на химическую идентичность с НК, СКИ имеет небольшие отличия от НК при детальном сравнении. В то время как НК не лишён постоянности в цвете, вязкости и чистоте, синтетический полиизопрен более однороден, легок в переработке и более чист. Но он имеет худшие характеристики в прочности сырого полимера и вулканизатов (условное напряжение при 300 % удлинении и др.). Полиизопрен обладает более высоким удлинением, чем НК.

В настоящее время цис-1,4-полиизопреновый каучук представлен 14 различными видами – общего назначения, легкой переработки, высокой чистоты, маслонаполненный и в латексной форме.

В зависимости от физико-механических, химических свойств и применяемого стабилизатора выпускаются следующие виды каучука: СКИ-3, СКИ-3С, СКИ-3Д, СКИ-3Ш, СКИ-3ЛК, СКИ-3НТ.

Получение полиизопрена

Сырье – Изопрен (2-метилбутадиен-1,3– $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) – бесцветная, горючая, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом, токсичен. Хорошо растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне, этаноле и других органических растворителях, плохо растворим в воде. Образует азеотропные смеси с метанолом, этанолом, ацетоном, изопентаном. По химическим свойствам изопрен – типичный диеновый углеводород. При контакте с кислородом образует пероксиды. Легко полимеризуется, образуя, в зависимости от условий, димеры, олигомеры, либо полимеры различного строения. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации коммерческий изопрен стабилизируют ингибитором – п-4-трет-бутилпирокатехином, либо гидрохиноном, в небольших количествах.

Основным сырьем для получения изопрена может быть изобутилен, формальдегид, изопентан, пропилен и др.

Изопрен может быть получен следующими способами:

- из изобутилена и формальдегида;
- дегидрированием изопентана;
- из фракции C_5 пиролиза жидких нефтепродуктов (содержит 15-20 % изопрена), получаемой при производстве этилена;
- из пропилена;
- из ацетона и ацетилен
- некоторыми другими способами.

Практически все технологии производства изопрена в РФ представляют собой каталитические процессы (пиролизом получали лишь 2-3 % этого мономера, но в настоящее время они не применяются):

- с 1964 г. используется метод конденсации изобутилена с формальдегидом;
- с 1968 г. – метод двухстадийного дегидрирования изопентана.

Производство полиизопрена

Процесс получения каучука обычно складывается из нескольких основных стадий:

- 1) приготовление катализатора (или компонентов каталитического комплекса);
- 2) полимеризация;
- 3) дезактивация катализатора и отмывка раствора полимера от продуктов дезактивации катализатора;
- 4) отгонка мономера и растворителей (дегазация) и выделение каучука;
- 5) регенерация возвратных продуктов и очистка-сточных вод.

Наиболее распространенной каталитической системой при получении 1,4-цис-изопренового каучука является титановая, состоящая из $b\text{-TiCl}_3$ и алюминийорганического соединения. В нашей стране каучук, получаемый на таких катализаторах, имеет марку СКИ-3.

Промышленные каталитические комплексы получают на основе TiCl_4 и алюминийорганических соединений, из которых наиболее эффективны триизобутил-, трифенил-, три-*n*-толилалюминий. Для промышленных систем чаще всего используют триизобутилалюминий (ТИБА), позволяющий проводить процесс с высокой воспроизводимостью и эффективностью. Привлекают внимание также менее опасные в работе высшие гомологи алюминийалкилов. Такие каталитические системы обладают высокой стереоселективностью и менее чувствительны к различным примесям.

Оптимальным мольным соотношением компонентов каталитического комплекса (Al/Ti) является 1:1, поскольку при этом наблюдается максимальный выход полимера и практически не образуется циклических структур и олигомеров. При избытке триизобутилалюминия происходит более глубокое восстановление Ti^{4+} (до Ti^{2+} и даже до элементарного Ti), что

приводит к замедлению полимеризации и образованию низкомолекулярных продуктов.

При избытке тетрахлорида титана (ТХТ) образуются алкилалюминийдихлориды, вызывающие резкое снижение содержания 1,4-цис-звеньев в полимере и вторичные реакции в полимерных цепях (циклизацию, изомеризацию, сшивание). В результате получаются жесткие, малоэластичные продукты. С увеличением концентрации катализатора заметно возрастает скорость полимеризации, но уменьшается молекулярная масса образующегося полимера. В процессе приготовления катализатора немаловажным оказывается порядок введения его компонентов и температура.

Если алюминийорганическое соединение вводится в раствор TiCl_4 , то часть тетрахлорида титана остается непревращенной, и при полимеризации наряду с анионно-координационным механизмом реализуется катионная полимеризация изопрена. Кроме того, возможны процессы цис-транс-изомеризации, циклизации макромолекул под влиянием TiCl_4 . Обратный порядок введения компонентов приводит к чрезмерному восстановлению части титана и снижению активности катализатора. Поэтому лучше производить одновременную дозировку компонентов катализатора.

В качестве растворителя при приготовлении катализатора используют толуол или другие ароматические углеводороды, образующие донорно-акцепторные комплексы с катализатором. Это не только повышает активность катализатора, но и способствует снижению содержания геля в полимере.

В настоящее время имеются разработки по приготовлению комплекса, где могут быть использованы и неароматические соединения при сохранении хорошей активности процесса и свойств полимера.

Повышению активности катализатора способствует введение в его состав электронодонорных модифицирующих добавок, например, аминов, эфиров, спиртов, фенолов, тиоэфиров. Наиболее широко используют в качестве модификатора дифениловый эфир (дифенилоксид) или его смесь с бифенилом (71:29), известную под названием дифил или даутерм. Имеется информация об использовании двух и более модифицирующих добавок, например, электронодонорного и π -донорного типа (ненасыщенные соединения).

Таким образом, наиболее активные каталитические системы являются четырех – или даже пятикомпонентными. Поскольку такие катализаторы более активны, их дозировки могут быть значительно меньшими, чем для двухкомпонентных систем. Так, если дозировка двухкомпонентного катализатора составляет около 1,5 масс. %, то для четырехкомпонентного она равна 0,4 масс. %.

При получении каталитического комплекса необходимо интенсивное перемешивание, как для отвода теплоты, так и для формирования мелкодисперсного катализатора. При понижении температуры синтеза каталити-

ческого комплекса возрастает его активность. Например, изменение температуры от плюс 30 до минус 40 °С позволяет ускорить полимеризацию в 2-2,5 раза и одновременно снизить дозировку катализатора в 2,5 раза. При еще более низкой температуре приготовления каталитического комплекса минус 70 °С, кроме снижения расходных коэффициентов катализатора и интенсификации полимеризации, существенно уменьшается содержание геля в каучуке. Для повышения активности каталитического комплекса необходимо время для его «созревания». Так, скорость полимеризации возрастает в первые 30 мин созревания комплекса, затем остается на постоянном уровне в течение 24 ч созревания, при более продолжительной выдержке комплекса наблюдается снижение его активности.

К компонентам катализатора предъявляют серьезные требования по чистоте, а при наличии примесей принимают меры для их удаления.

Большинство примесей, сопутствующих изопрену и изопентану, существенно влияют на кинетику полимеризации и микроструктуру образующего полимера. Например, при содержании воды в системе более 0,001 масс. % полимеризация протекает с большим индукционным периодом и резко увеличивается содержание геля в полимере. Димеры изопрена влияют главным образом на микроструктуру полимера, а изобутилен снижает скорость полимеризации. Присутствие цикlopentadiена в количестве 0,001 масс. % резко снижает скорость полимеризации и молекулярную массу полимера, а при содержании 0,1 масс. % цикlopentadiена происходит полное отравление катализатора. Углеводороды ацетиленового ряда и диеновые углеводороды приводят к увеличению индукционного периода и существенному снижению скорости полимеризации. Предельно допустимое содержание примесей в растворителях приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Предельно допустимое содержание примесей в растворителях

Примеси в растворителях	Предельно допустимое содержание, масс. %
Карбонильные соединения, не более	0,0010
Перекисные соединения, не более	0,0005
Хлориды, не более	0,0005
Азотистые соединения, не более	0,0005
Органические и неорганические кислоты	отсутствие

Содержание примесей в мономере-изопрене также не должно превышать установленных пределов (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание примесей в мономере-изопрене

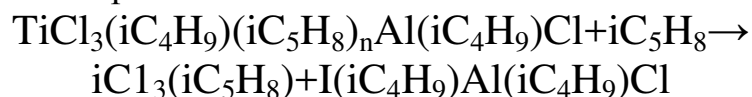
Примеси в мономере-изопрене	Содержание, масс. %
Вода	0,001
Меркаптаны	0,0005
Амины	0,0005
Дициклопентадиен	0,00015
Хлористый водород	0,0001

Предполагается, что при полимеризации изопрена в присутствии катализаторов Циглера-Натта протекают три элементарные реакции:

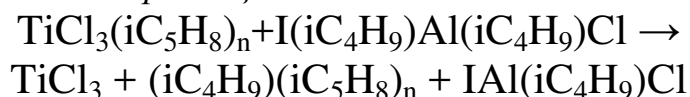
1. *Инициирование* – зарождение активных центров полимеризации при взаимодействии активных центров катализатора с мономером:



2. *Рост полимерных цепей* при взаимодействии активных центров полимеризации с мономером:



3. *Обрыв роста полимерных цепей*:



Наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве растворителя бензола и изопентана, в промышленности нашел применение только изопентан. Достоинствами этого растворителя являются: сравнительно невысокая вязкость полимеризата, возможность получения высокомолекулярного полимера в течение всего периода полимеризации, низкая температура кипения, что облегчает процесс выделения каучука и ряд других.

Технологическое оформление процессов получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий. Так, процесс получения изопренового каучука СКИ-3 в растворе изопентана состоит из следующих основных операций:

- 1)осушка растворителя;
- 2)приготовление каталитического комплекса;
- 3)полимеризация изопрена;
- 4)дезактивация катализатора;
- 5)отмывка и стабилизация полимеризата;
- 6)выделение каучука из растворителя;
- 7)выделение каучука из пульпы;
- 8)сушка и упаковка каучука.

Вспомогательными операциями являются:

- 1)приготовление суспензии стабилизатора и раствора стоппера;
- 2)приготовление компонентов антиагломератора;
- 3)азеотропная осушка возвратного растворителя;
- 4)отгонка фракции C_4 и ректификация изопентан-изопреновой фракции.

С содержанием цис-1,4-полиизопрена более чем 90 %, каучук получают по методу растворной полимеризации при использовании координа-

Полимеризация протекает в инертном углеводородном растворителе. Полимеризация изопрена под действием координационного катализатора протекает при 50 °С, после полимеризации катализатор деактивируют. Катализатор удаляется с помощью спирта или водно-спиртовых растворов. Оставшийся растворитель после полимеризации обрабатывается паром, очищается и используется вновь. Для защиты полимера во время текущих операций и хранения добавляется антиоксидант. На финальной стадии обработки полиизопреновый каучук промывается в воде, осушается и упаковывается.

1 – ёмкость для приема шихты, 2 – дозировочный насос, 3 – полимеризаторы, 4, 8, 13, 17, 20 – насосы, 5 – ёмкость для метанол-толуольной смеси, 6, 7 – аппараты для приготовления раствора стабилизатора, 9 – смеситель, 10 – отмывная колонна, 11, 21 – конденсаторы, 12 – усреднительная ёмкость, 14 – крошкообразователи, 15 – дегазатор, 16 – ёмкость для антиагломератора крошки, 18 – отпарная колонна, 19 – ёмкость для сбора крошки, 22 – каплеотбойник

К основным проблемам производства СКИ-3 можно отнести: невысокую эффективность титановой каталитической системы; неполную конверсию мономера; образование в значительном количестве «геля каучука». Кроме того, на протяжении всего времени сохраняется высокая себестоимость мономера.

Полимеризация изопрена на каталитической системе ТХТ-ТИБА сопровождается образованием олигомеров изопрена, загрязняющих воздушную среду, но они не имеют такого неприятного запаха, как олигомеры бутадиена и менее токсичны. Модификацией катализатора, захлаживанием шихты и другими приемами можно уменьшить их количество (при производстве одной тонны СКИ-3 в атмосферу выбрасывается ~ 2 кг олигомеров). Воздушные выбросы поступают на специальные установки, где углеводороды сжигаются.

Свойства полиизопрена

Выпускаемый промышленностью каучук СКИ-3 по пластичности подразделяется на две группы и должен удовлетворять следующим техническим требованиям (таблица 4):

Таблица 4 – Свойства полиизопрена

Показатели	I группа	II группа
Вязкость по Муни, не менее	60	50
Пластичность	0,30-0,40	0,41-0,50
Содержание золы, %, не более	0,7	0,7
Содержание металлов, %, не более		
Медь	0,0002	0,0003
Железо	0,006	0,006
титан	0,1	0,1
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,7
Содержание стеариновой кислоты, %	0,5-13	0,5-1,8
Содержание нафтама-2, %	0,4-0,8	0,4-0,8
Содержание 1,4-дифенил-п-фенилен-диамина, %	0,2-0,5	0,2-0,5
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее		
при 20 °С	26,5	25,5
при 100 °С	16,7	15,7
Относительное удлинение, %, не менее	700	700
Остаточное удлинение, %, не более	16	16

Разработаны новые марки изопреновых каучуков, превосходящие СКИ-3 по некоторым показателям.

Каучуки СКИ-3А (содержание геля до 7 %) и СКИ-3Ш (содержание геля равно 7 %) более стабильны по свойствам, чем СКИ-3, имеют повышенные физико-механические показатели и поэтому предназначены для замены НК в некоторых изделиях.

Путем модификации каучука СКИ-3 получен ряд новых каучуков, по отдельным показателям приближающихся к НК или даже превосходящих его. При введении карбоксильных групп в каучук путем оксосинтеза получен каучук СКИ-3К;

СКИ-3Э и СКИ-3М – каучуки, содержащие соответственно эпоксидные и гидроксильные группы. При модификации полиизопрена малеиновым ангидридом или другими производными малеиновой кислоты получают каучук СКИ-3МА. Введение уже 1 % модификатора приводит к повышению прочности связи резин с кордом, улучшению упругих и упругогистерезисных показателей.

Наиболее высокими техническими свойствами характеризуется каучук СКИ-3-01, обладающий повышенной когезионной прочностью сырых резиновых смесей; резины на основе этого каучука по эластическим свойствам практически идентичны резинам из НК, характеризуются несколько меньшим теплообразованием, но уступают им по сопротивлению раздиру и модулю упругости.

Применение полиизопрена

Изопреновые каучуки, являющиеся каучуками общего назначения, применяют вместо НК для его замены и как самостоятельный продукт в сочетании с другими эластомерами при изготовлении практически всех резиновых изделий: шин, разнообразных резинотехнических изделий (транспортные ленты, рукава, формовые и неформовые детали и др.), резиновой обуви. Изопреновые каучуки, содержащие неокрашивающие и нетоксичные стабилизаторы (СКИ-3С, СКИ-3НП, СКИ-5ПМ), применяют для изготовления медицинских изделий, резин, контактирующих с пищевыми продуктами, и изделий широкого потребления (игрушки, мячи и т. д.). Каучук СКИ-3Д используют в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных резин, каучук СКИ-3В предназначен для вакуумной техники. На основе СКИ-3 получают изопреновый латекс и эбониты.

5 ПОЛИБУТАДИЕН

Полибутадиен – продукт стереоспецифической растворной полимеризации бутадиена. Микроструктура полибутадиенов оказывает решающее влияние на физико-механические свойства резин на их основе. В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации бутадиена возможно образование следующих типов звеньев (рисунок 4):

В процессе присоединения бутадиен-1,3 может давать изомерные структуры, представленные ниже:

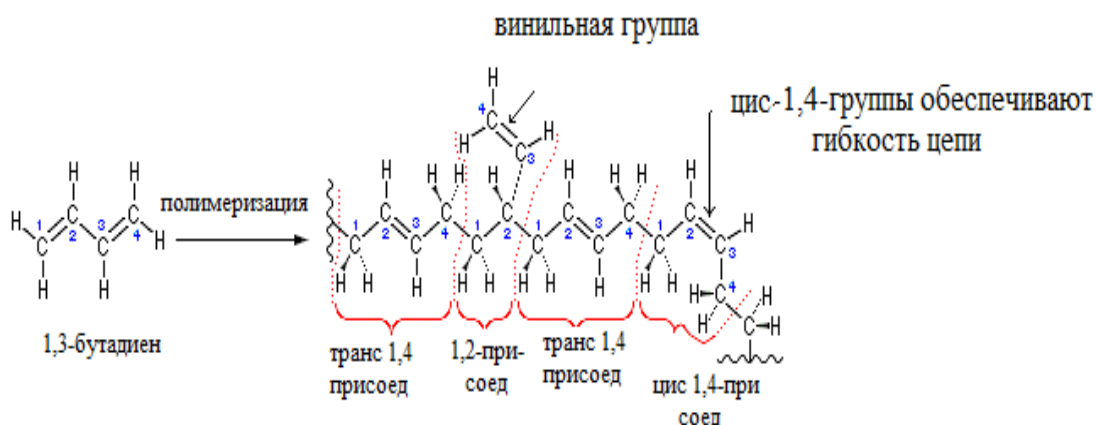


Рисунок 4 –Строение возможных изомерных звеньев бутадиена в полимерной цепи

Строение и состав звеньев в полимерной цепи (микроструктура) зависит от многих факторов, но определяющую роль играет катализатор. Условно, полибутадиен можно разделить: с высоким содержанием цис - (транс-)1,4- звеньев, с преимущественным содержанием 1,2- (винильных) звеньев и смешанной структуры, когда наличие какой-то одной формы не является преобладающим.

Благодаря работам академика С. В. Лебедева 1,3-бутадиен явился первым мономером, на примере которого были изучены многие вопросы полимеризации, структуры и свойств полимеров, а также создано первое в мире промышленное производство СК. Этот доступный и дешевый мономер сохраняет свое значение и в настоящее время. Помимо каучуков, синтезируемых с помощью щелочных металлов (СКВ, СКВ и СКБМ), на его основе получается большая группа нестереорегулярных сополимерных материалов (СКС, СКМС, СКН и др.), а также стереорегулярные эластомеры (СКД). Наиболее широкое распространение в настоящее время получил *цис*-1,4-полибутадиен (ЦПБ), промышленное производство которого организовано во многих странах мира. В последние годы вновь возник интерес и к полибутадиенам с повышенным содержанием 1,2-звеньев. Такие полимеры могут использоваться взамен СКВ, СКС и комбинаций последнего с ЦПБ.

5.1 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Полибутадиеновый каучук с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (от 88 до 96-98 %, в зависимости от природы переходного металла в катализаторе и условий проведения полимеризации) – производится с середины пятидесятих годов прошлого столетия. В начале в мировой практике преимущественное распространение получили технологии, основанные на использовании каталитических систем, представляющих собой сочетание углеводородорастворимых соединений переходных металлов – титана, никеля, кобальта и алюмоорганических соединений (АОС), в качестве которых применяли AlR_3 , AlR_2Cl и другие. Далее в начале 80-х годов стали быстро развиваться технологии с использованием катализаторов на основе соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности неодима. Необходимо отметить, что полибутадиен смешанной микроструктуры или с преимущественным содержанием винильных звеньев производится в России и под действием «литиевого» инициатора (таблица 5).

Таблица 5 – Отдельные показатели свойств полибутадиена, получаемого под действием различных каталитических систем

Показатели	Тип каталитической системы				
	титановая	кобальтовая	неодимовая	никелевая	литиевая
Содержание звеньев, %					
1,4-цис	87-92,7	93-98	97-99	94-96	32-52
1,2	3,0-6,0	1,0-4,0	1,0-3,0	1,0-2,0	8,0-15,0
Вязкость по Муни, у.е.	35-60	40-60	40-60	40-60	35-65
Индекс разветвленности	0,9	0,81	0,99	0,81	0,98
Хладотекучесть, мм/час	10-15	5-10	20-40	5-10	40-60
Наличие олигомеров	есть	есть	отсутствие	есть	отсутствие
Коэффициент полидисперсности, M_w / M_n	2,5-4,2	2,0-5,0	2,0-5,0	2,4-7,3	1,3-3,0
Коэффициент морозостойкости резин (минус 45 °С)	0,9	0,1	0,06-0,03	0,1	0,5

Кроме компонентов каталитической системы основным сырьем для производства полибутадиена (и других СК, получаемых по растворной технологии) являются: растворитель (нефрас, толуол, циклогексан, смеси их в разных соотношениях); мономер (бутадиен и другие); антиоксидант (как правило, разделяют на окрашивающие и неокрашивающие продукт); масла-наполнители и другие материалы.

В настоящее время мировая доля выпуска и потребления «неодимовых» марок полибутадиена (от общего количества – 3200 тыс. т. в 2012 го-

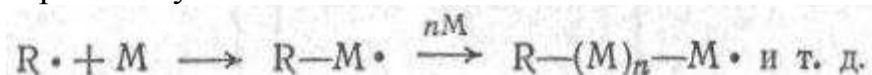
ду) достигла – 67,0 %, 24,2 % «кобальтового», 5,2 % никелевого и лишь – 3,6 % пока еще сохраняется производство «титанового» СКД-1 в России.

Полибутадиеновый каучук (включая и получаемый по анионному механизму) нашел широкое использование в различных областях. Большая часть данного каучука применяется для изготовления шин (примерно 70-75 %), особенно в протекторных, брекерных резинах и боковинах. Второй важной областью применения является модификация термопластов (примерно 10-15 %) – получение ударопрочного полистирола (УПС). В несколько меньшем объеме используется в резинотехнических изделиях (примерно 10-15 %) таких, как: конвейерные ленты, покрытия валков, подошвы обуви, герметики. Самая незначительная область применения – мячики для гольфа (1-2 %).

Свободнорадикальное иницирование

Иницирование процесса полимеризации с помощью свободных радикалов в течение многих лет широко применяется на практике, в том числе для синтеза полибутадиена и его сополимеров со стиролом и акрилонитрилом.

При радикальной полимеризации начальные активные центры $R\cdot$, образующиеся в результате распада инициатора, участвуют лишь в первом акте роста макромолекулы:



По мере роста цепи первичный радикал $R\cdot$ все более удаляется от реакционного центра и не оказывает влияния на структуру образующейся молекулы полимера.

Основным фактором, определяющим микроструктуру цепи полибутадиенов при радикальной полимеризации, является температура процесса (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние температуры на микроструктуру полибутадиенов при радикальной полимеризации

Температура полимеризации, °С	Содержание звеньев, %		
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2
минус 35	0	83	17
минус 15	4	79	17
5	10	72	18
50	15	62	23
65	20	56	24
100	27	51	22
175	37	43	20
223	43	39	18

Как следует из этих данных, с понижением температуры полимеризации содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах уменьшается, и полимеры, синтезированные при температурах ниже минус 15 °С, практически не содержат *цис*-структуры.

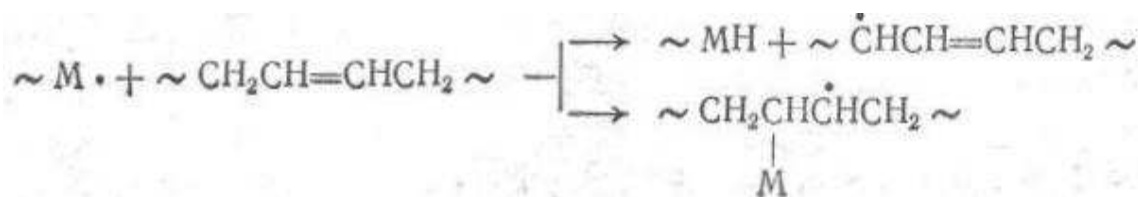
Указанная зависимость микроструктуры от температуры полимеризации сохраняется и для бутадиеновой части цепи в процессах радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом, α -метилстиролом, акрилонитрилом и др.

Рассчитанная из экспериментальных данных разница в мольных энергиях активации *цис*-1,4- и *транс*-1,4-присоединения составляет для бутадиена 13,4 кДж/моль. Это указывает на практическую невозможность получения полибутадиенов с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев методом радикальной полимеризации, поскольку для этого процесс должен осуществляться при температурах около 400 °С.

Регулярно построенные полибутадиены были получены при радикальном иницировании в присутствии мочевины и тиомочевины. Молекулы этих соединений образуют спирали, внутреннее пространство которых заполняется ориентированными вдоль оси молекулами мономеров. В таких «канальных» комплексах диеновые углеводороды, включая бутадиен, образуют *транс*-1,4-полимеры.

Однородность построения цепи при радикальной полимеризации нарушается за счет вторичных реакций, среди которых превалирует передача цепи на полимер. По чисто кинетическим причинам эта реакция приобретает существенное значение с увеличением глубины полимеризации.

Взаимодействие свободных радикалов с молекулой полимера может протекать по двум направлениям – отрыв атома водорода от α -метиленовой группы и присоединение по двойной связи:



Итогом обеих реакций является нарушение регулярности построения полимерной цепи и появление разветвленных макромолекул. Так как энергия активации вторичных реакций значительно выше энергии активации реакции роста, доля вторичных реакций падает с понижением температуры полимеризации. Применение окислительно-восстановительных систем для иницирования радикальной полимеризации бутадиена позволило снизить температуру полимеризации до 0 °С и существенно уменьшить разветвленность образующегося полимера.

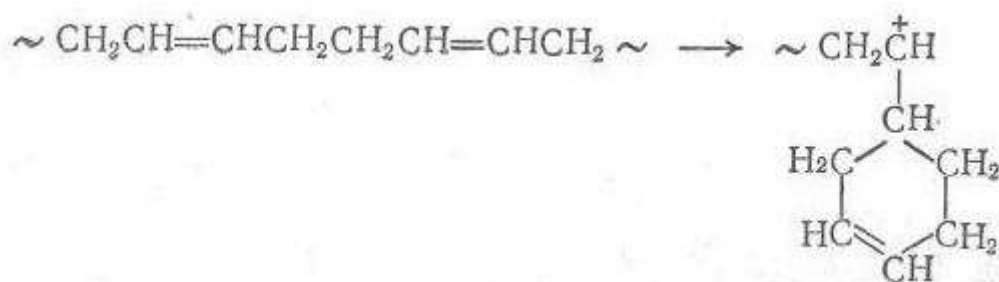
Катионная полимеризация

Стадией иницирования при катионной полимеризации является обра-

зование комплексных ионов или ионных пар при взаимодействии кислот Льюиса с водой, галогенводородами, галогеналкилами и т. п. В средах с низкой диэлектрической проницаемостью, где свободные катионы практически отсутствуют, процесс роста цепи осуществляется при непосредственном участии противоиона.

При полимеризации бутадиена под влиянием галогенидов алюминия, олова, титана, бора и других, как правило, образуются малорастворимые полимеры, содержащие *транс*-1,4- и 1,2-звенья.

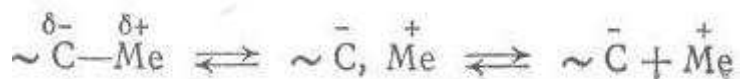
Важнейшей отличительной особенностью полибутадиенов, образующихся при катионной полимеризации, является их низкая непредельность (30-70 % от теоретической), наблюдаемая уже в начальной стадии процесса. Специфический характер вторичных реакций при катионной полимеризации объясняется тем, что активность внутренних двойных связей полимерной цепи по отношению к реакционному центру соизмерима с активностью мономера. На любой стадии процесса полимеризации протекает реакция внутримолекулярной циклизации, сопровождающаяся падением непредельности полимера:



Под влиянием возбудителей катионной полимеризации протекает *цис-транс*-изомеризация звеньев полимерной цепи, а также миграция атомов водорода с образованием сопряженных двойных связей.

Анионная полимеризация

Структура активного центра при полимеризации этого типа существенно зависит от природы металла («противоиона») и среды, в которой протекает процесс, и может меняться от слабополяризованной связи металл – углерод до состояния практически свободных ионов:



Исторически щелочные металлы явились первыми возбудителями полимеризации диеновых углеводородов. В ряде исследований было установлено, что при полимеризации в углеводородной среде микроструктура полибутадиенов определяется природой применяемого щелочного металла (таблица 7).

Таблица 7 – Структура полибутадиенов при полимеризации щелочными металлами

Металл	Содержание звеньев, %		
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2
Литий	35	52	13
Натрий	23	45	32
Калий	13	49	38
Рубидий	7	31	62
Цезий	6	35	59

Направленность действия щелочных металлов в сторону образования 1,4-звеньев убывает в той же последовательности, в которой снижается их потенциал ионизации (в эВ):



5,4 5,1 4,3 4,2 3,9

Наибольшей специфичностью в отношении образования 1,4- звеньев (и *цис*- 1,4-звеньев) обладает литий и его органические производные. В углеводородных средах связь углерод – литий является в значительной степени ковалентной. Электронодефицитность лития, с одной стороны, открывает возможность образования координационных комплексов с молекулами, имеющими повышенную электронную плотность (в том числе, с молекулами бутадиена), а с другой стороны, приводит к тому, что литийорганические соединения в растворе сильно ассоциированы. Экспериментально установлено, что при полимеризации диенов скорость инициирования пропорциональна концентрации литийалкила в степени $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{6}$, а скорость роста цепи – в степени $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{4}$. Это указывает на то, что в этих актах участвует лишь мономерная форма литийорганического соединения. Микроструктура полибутадиена существенно зависит от концентрации литийалкила, причем с уменьшением последней в полимере резко возрастает содержание *цис*-1,4-звеньев.

Ниже показано влияние литийалкила на микроструктуру полибутадиена (таблица 8).

Таблица 8 – Влияние концентрации катализатора на микроструктуру полибутадиена

Содержание звеньев, %	Концентрация литийалкила, моль/л			
	0,73	0,12	0,01	0,005
<i>цис</i> -1,4	30	44	47	70
<i>транс</i> -1,4	46	46	45	28
1,2	24	10	8	2

Высказано предположение, что в процессе роста цепи полибутадиена (и полиизопрена) образуются *цис*-1,4-звенья, а появление в полимере *транс*-структур связано с реакцией *цис-транс*-изомеризации концевых

звеньев в «спящих» ассоциатах.

Полимеризация бутадиена в углеводородных средах под влиянием литийорганических инициаторов протекает по механизму синтеза живых полимеров и приводит к образованию линейных макромолекул (каучук СКДЛ); молекулярная масса полимеров пропорциональна количеству заполимеризованного мономера, а ММР является чрезвычайно узким.

Введение электронодонорных соединений (эфиров, сульфидов, аминов и др.), сольватирующих щелочной металл, приводит к резкому увеличению содержания 1,2-звеньев в полибутадиенах, полученных под влиянием лития и его производных. Структура полибутадиенов, полученных в этих условиях, близка к структуре полимеров, образующихся под влиянием натрия или калия.

На основании этих данных Натта высказал предположение, что полимеризацию диенов в углеводородных средах под влиянием литийалкилов следует рассматривать как ионно-координационный процесс, в то время как процессы, осуществляемые при участии литийалкилов в сольватирующих средах, а также при участии соединений других щелочных металлов, представляют собой анионные процессы. Однако истинная анионная полимеризация, по-видимому, осуществляется лишь в сильно сольватирующих средах, например, в гексаметилфосфортриамиде, где металлорганическое соединение в значительной степени диссоциировано на свободные ионы. Образующиеся при этом полибутадиены содержат около 85 % 1,2-звеньев и не содержат *цис*-1,4-звеньев. Полимеризация бутадиена в среде гексаметилфосфортриамида под влиянием литийалкилов протекает с исключительно высокой скоростью.

К описанным выше инициаторам полимеризации бутадиена на основе щелочных металлов генетически примыкают алфиновые катализаторы, открытые Мортонем в конце 1940-х гг. и представляющие собой комплекс аллилнатрия, изопропилата натрия и хлорида натрия. Образующиеся при действии этих катализаторов полибутадиены содержат 70-75 % *транс*-1,4-звеньев и обладают молекулярной массой до нескольких миллионов. Сравнительно недавно были разработаны условия регулирования молекулярной массы таких полимеров введением 1,4-дигидробензола или 1,4-дигидронафталина.

Ионно-координационная полимеризация

Открытое Циглером и Натта явление стереоспецифического катализа позволило синтезировать высокомолекулярные полимеры моно- и диолефинов, отличающиеся исключительно высокой регулярностью построения цепи, в том числе все четыре стереорегулярных полибутадиена: изотактический и синдиотактический 1,2-полибутадиены, *транс*- и *цис*-1,4-полибутадиены.

Изотактический 1,2-полибутадиен был получен под влиянием катали-

заторов на основе алюминийалкилов и различных соединений хрома (ацетилацетонат, карбонил и др.) при высоких мольных отношениях алюминий:хром. При пониженных мольных отношениях компонентов указанные катализаторы приводят к образованию синдиотактического полимера. Этот же полимер был синтезирован в присутствии продуктов взаимодействия триэтилалюминия и ацетилацетоната ванадия.

Каталитические системы на основе алюминийалкилов и галогенидов ванадия или фиолетовой модификации хлорида титана (III) вызывают образование высокомолекулярного *транс*-1,4-полибутадиена. В последние годы была открыта возможность синтеза *транс*-1,4-полибутадиена путем полимеризации в полярных средах (в частности, в водной эмульсии) под влиянием комплексных соединений родия и никеля.

Регулярно построенные *транс*-1,4- и 1,2-полибутадиены представляют собой кристаллические продукты с температурами плавления 145 °С (*транс*-1,4), 126 °С (изотактический 1,2) и 156 °С (синдиотактический 1,2), не обладающие свойствами эластомеров.

Наибольшее внимание исследователей, работавших в области стереоспецифической полимеризации бутадиена, привлекали, естественно, катализаторы, способствующие синтезу *цис*-1,4-полибутадиена. Из всего многообразия каталитических систем, предложенных различными авторами для получения *цис*-1,4-полибутадиена, лишь катализаторы на основе титана, кобальта и никеля нашли практическое применение и привели к созданию промышленных производств этого каучука.

Стереоспецифичность титановых систем существенно зависит от природы галогена, связанного с атомом титана: в ряду $\text{TiCl}_4 - \text{TiBr}_4 - \text{TiI}_4$ содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах возрастает от 60 до 90 %. Наличие атомов иода оказалось необходимым условием создания катализаторов на основе титана, направляющих процесс полимеризации бутадиена в сторону образования *цис*-1,4-звеньев. Иодсодержащие титановые катализаторы получают либо путем взаимодействия алюминийалкилов с тетраиодидом или смешанными иодидхлоридами титана (TiI_2Cl_2 , TiICl_3), либо на основе тетрахлорида титана с добавкой молекулярного иода, иодида алюминия или алкилалюминийиодида.

В промышленном производстве используются, как правило, более простые и эффективные катализаторы на основе тетраиодида или смешанных иодидхлоридов титана и триизобутилалюминия. При использовании в качестве растворителя ароматических углеводородов эти системы обеспечивают высокую скорость полимеризации и почти количественный выход полибутадиена. Практическое использование таких катализаторов облегчается тем, что зависимость скорости процесса от мольного отношения алюминий : титан имеет плато в области отношений 4-6. Молекулярная масса образующегося полимера определяется температурой процесса, концентрацией мономера и катализатора и отношением его компонентов. Для

«титанового» полибутадиена (каучук СКД) характерно узкое ММР. Однако с помощью некоторых специальных приемов, например изменением соотношения между мономером и катализатором в ходе процесса полимеризации, удастся получать полимеры с более широким ММР.

Полибутадиены, синтезированные при использовании иодидов титана, являются практически линейными и содержат около 90 % *цис*-1,4-звеньев. При необходимости содержание *транс*-1,4-звеньев в них может быть повышено путем введения в реакционную смесь таких электронодонорных соединений, как эфиры, амины и сульфиды.

Каталитические системы на основе соединений кобальта и алкилалюминийгалогенидов дают возможность получать полибутадиены, содержащие до 98 % *цис*-1,4-звеньев. Чаще всего используют растворимые в углеводородах комплексы хлорида кобальта с этанолом или пиридином, соли органических кислот и т. д.

Особенностью кобальтовых систем является тот факт, что процесс полимеризации бутадиена под их влиянием протекает с заметной скоростью лишь в присутствии небольших количеств воды или некоторых других соединений (хлорида алюминия, аллилбромиды и т. д.). Оптимум активности достигается при содержании воды около 20 % (мол.) по отношению к диизобутилалюминий хлориду. Одновременно с повышением скорости полимеризации введение воды и других указанных соединений приводит к возрастанию молекулярной массы полимера и некоторому увеличению содержания в нем *цис*-1,4-звеньев.

При полимеризации бутадиена на кобальтовых системах число образующихся полимерных цепей во много раз превосходит число введенных в систему атомов кобальта, а ММ полимера мало изменяется с увеличением конверсии. Эти данные указывают на важную роль процессов передачи цепи в ходе полимеризации. Образующиеся на кобальтовых катализаторах полибутадиены (каучук СКД-2) характеризуются значительной разветвленностью, которая заметно возрастает с увеличением конверсии. ММР «кобальтовых» полибутадиенов является достаточно широким. ММ и ММР поддаются регулированию в широких пределах путем введения в реакционную смесь различных добавок, главным образом олефинов.

Никелевые каталитические системы для получения *цис*-1,4-полибутадиена включают две группы катализаторов: на основе солей никеля и на основе π -аллильных комплексов никеля.

Представителем первой группы является каталитическая система, образующаяся путем взаимодействия нафтената или октоата никеля с триалкилалюминием и эфиром трехфтористого бора. Активность такого катализатора определяется в первую очередь соотношением его компонентов. Образующийся полибутадиен содержит до 98 % *цис*-1,4-звеньев и имеет широкое ММР. В присутствии такого катализатора выпускается каучук BR-01.

В последние годы был открыт новый класс органических производных переходных металлов – π -аллильные комплексы, в которых связь металл – углерод является многоцентровой и строение которых моделирует структуру концевой звена при полимеризации диенов. π -Аллильные комплексы обладают каталитической активностью в ряде процессов органического синтеза, в том числе при стереоспецифической полимеризации диеновых углеводородов. В зависимости от природы применяемого переходного металла, атомов и групп, связанных с ним, π -аллильные комплексы могут инициировать полимеризацию бутадиена в сторону образования 1,2-, *транс*-1,4- или *цис*-1,4-звеньев.

Наиболее подробно изучено каталитическое действие π -аллильных комплексов никеля. Их стереоспецифичность определяется природой галогена, связанного с никелем: иодиды приводят к *транс*-структурам, а хлориды способствуют образованию *цис*-звеньев. Активность π -аллилникельгалогенидов резко возрастает при введении в систему неорганических или органических электроноакцепторов. Катализаторы, образующиеся при взаимодействии π -аллильных комплексов никеля с такими соединениями, как галогензамещенные хиноны, альдегиды, кетоны, кислоты и их соли, обладают высокой каталитической активностью при полимеризации бутадиена в диапазоне температур от 15 до 50 °С и приводят к образованию полимеров, содержащих до 98 % *цис*-1,4-звеньев. При этом в качестве растворителя могут использоваться как ароматические, так и алифатические углеводороды. М полимеров может регулироваться изменением соотношения компонентов катализатора и условий полимеризации.

Полибутадиены с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (более 96 %) характеризуются значительной склонностью к кристаллизации, что существенно ухудшает морозостойкость вулканизатов. Один из способов повышения морозостойкости указанных каучуков – введение в полимерную цепь некоторого количества (5-15 %) «чужих» звеньев. Это может быть достигнуто путем сополимеризации бутадиена с изопреном или 1,3-пентадиеном.

5.2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Жидкофазная и газофазная полимеризация. Процесс жидкофазной полимеризации бутадиена под влиянием металлического натрия явился первым промышленным способом получения СК в СССР. В дальнейшем для получения этого каучука (СКВ), а также его аналогов, синтезируемых в присутствии калия (СКВ) и лития (СКБМ), был разработан способ полимеризации в газовой фазе. Технологическое оформление этих процессов достаточно подробно описано в ряде книг. Поскольку получение указан-

ных каучуков осуществляется по периодической схеме и требует больших затрат физического труда, а качество не соответствует современным требованиям шинной и резиновой промышленности, их выпуск постепенно снижается и к 1980 г. должен быть полностью прекращен.

Полимеризация в растворе. Промышленные способы получения полибутадиена в растворе базируются на использовании литийорганических соединений или ионно-координационных систем, содержащих металлы переменной валентности (титан, кобальт и никель).

Технологическое оформление этих процессов включает следующие основные стадии:

- 1) очистка мономера и растворителя;
- 2) приготовление шихты (смесь бутадиена с растворителем);
- 3) полимеризация;
- 4) дезактивация катализатора и введение антиоксиданта;
- 5) отмывка раствора полимера от остатков катализатора;
- 6) выделение полимера из раствора;
- 7) сушка и упаковка каучука.

Процессы стереоспецифической полимеризации в растворе требуют применения исходных веществ высокой степени чистоты. Содержание основного вещества в бутадиене составляет не ниже 99 % (масс.). Содержание таких примесей, как простые эфиры, ацетиленовые углеводороды, циклопентадиен, карбонильные, серу и азотсодержащие соединения строго регламентируется. Непосредственно перед использованием мономер освобождают от ингибитора и подвергают азеотропной осушке.

В качестве растворителя при полимеризации бутадиена применяют ароматические (бензол, толуол), алициклические (циклогексан), алифатические (гексан, гептан, бензин) углеводороды и их смеси. Свыше 99 % растворителя находится в замкнутом производственном цикле и требует лишь азеотропной осушки и отгонки от тяжелокипящих побочных продуктов, образующихся в ходе процесса полимеризации. При необходимости растворитель может дополнительно очищаться пропусканием через активную окись алюминия или цеолиты.

Содержание влаги в бутадиене и растворителе не должно превышать 10 млн^{-1} . Исходная концентрация бутадиена в растворе определяется необходимостью отвода тепла, выделяющегося при полимеризации (1512 кДж/кг), и возможностью транспортирования высоковязкого раствора полимера по технологическим коммуникациям. При использовании ароматических растворителей концентрация бутадиена в шихте обычно составляет 10-12 % (масс.), в алифатических углеводородах она может быть несколько выше, так как вязкость растворов полибутадиена в термодинамически «плохих» растворителях ниже. Смешение бутадиена с растворителем осуществляется непрерывным способом. Полученная шихта охлажда-

ется до температуры от 15 до 20 °С, что позволяет компенсировать 40-50 % выделяющегося тепла.

Процесс полимеризации осуществляется непрерывно в батарее последовательно соединенных аппаратов вместимостью 16-20 м³, снабженных интенсивным перемешивающим устройством и рубашкой, через которую циркулирует хладагент. В зависимости от применяемой каталитической системы компоненты катализатора вводят в шихту отдельно или каталитический комплекс готовят заранее в отсутствие мономера.

С целью облегчения съема тепла из реакционной массы подача охлажденной шихты может проводиться не только в первый, но и в последующие по ходу процесса полимеризаторы. Этот прием в случае применения титановой каталитической системы позволяет одновременно получать полибутадиен с более широким ММР.

Продолжительность полимеризации при 25-30 °С обычно составляет 4-8 ч, конверсия бутадиена в зависимости от применяемой каталитической системы достигает 80-95 %. Полимеризация при более высокой температуре 35-40 °С приводит, особенно в случае титановой каталитической системы, к заметному увеличению выхода олигомеров бутадиена, придающих каучуку резкий неприятный запах.

Деактивация каталитического комплекса осуществляется подщелоченной водой или другими соединениями с подвижным атомом водорода. Одновременно добавляют и антиоксиданты. Деактивация и введение антиоксиданта происходят при интенсивном перемешивании ввиду высокой вязкости реакционной массы и, как правило, в безобъемных смесителях.

При необходимости удаления остатков каталитического комплекса (кобальтовой и никелевой систем) раствор полимера отмывают водой в колоннах противоточного типа.

Полимер из раствора выделяется путем отгонки растворителя и незаполимеризованного мономера острым паром (водная дегазация). Для предотвращения слипания образующейся крошки каучука применяют поверхностно-активные вещества. Крошку отделяют от воды на вибросите и в отжимных экспеллерах. Далее каучук сушат на ленточных воздушных сушилках или в экспандерах, брикетируют и упаковывают в полиэтиленовую пленку и бумажные мешки.

Технология получения «неодимового» цис-полибутадиена

Типичная принципиальная технологическая схема получения «неодимового» цис-полибутадиена приведена на рис.5. Производство каучука включает, как и другие растворные технологии, стадии: очистки и осушки нефраса; подготовки бутадиена; приготовления рабочих растворов компонентов каталитического комплекса; каталитического комплекса; полимеризации бутадиена; водно-щелочной отмывки полимеризата от остатков металлов комплекса (при необходимости); приготовления растворов анти-

оксиданта и стабилизации полимеризата; концентрирования полимеризата (возможно и без данной стадии); приготовления раствора антиагломератора; стадии водной дегазации полимеризата; отжима и сушки каучука на червячных машинах; брикетирования и упаковки товарной продукции (рисунок 5).

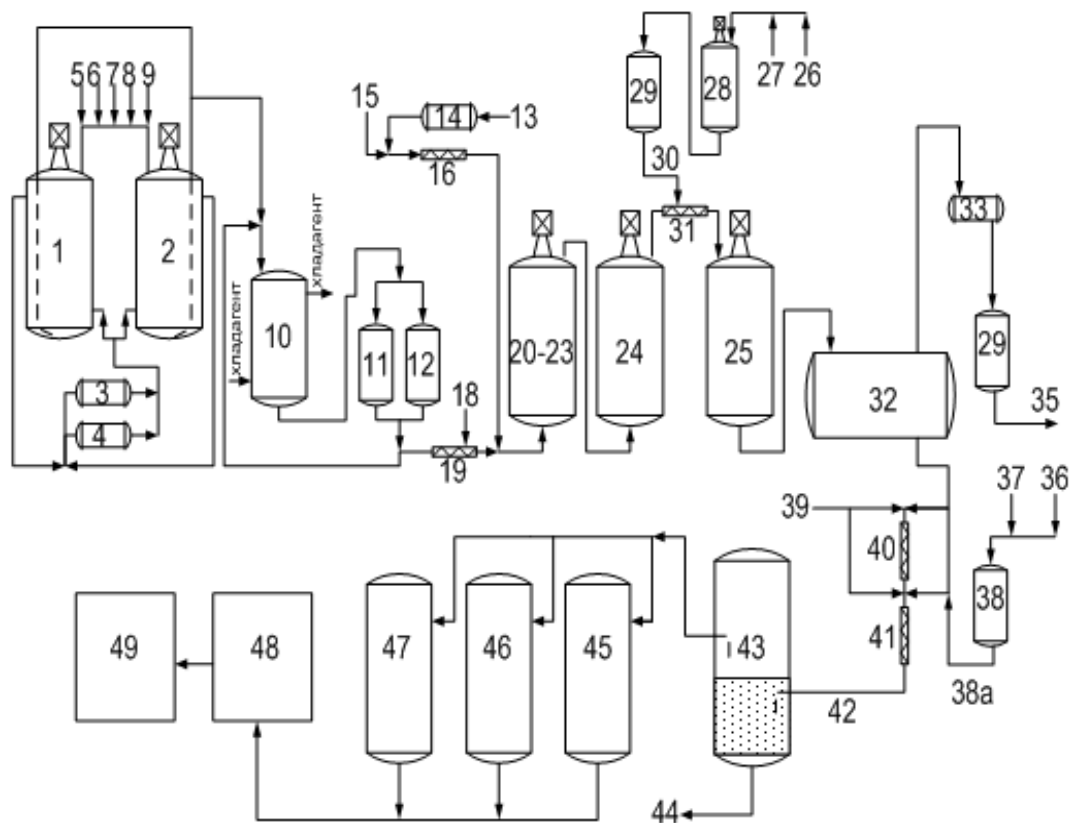


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема производства «неодимового» СКД: 1 – аппарат алкилирования комплекса; 2 – аппарат хлорирования комплекса; 3 – нагревающий контур; 4 – охлаждающий контур; 5 – линия подачи нефраса; 6 – линия подачи раствора версатата неодима; 7 – линия подачи бутадиена; 8 – линия подачи алкилирующего агента; 9 – линия подачи хлорирующего агента; 10 – емкость для хранения захлажденного комплекса; 11, 12 – емкости подачи комплекса на полимеризацию; 13 – линия нефраса; 14 – теплообменник; 15 – линия бутадиена; 16 – стационарный смеситель; 17 – линия шихты бутадиена; 18 – линия нефраса; 19 – стационарный смеситель; 20-25 – аппараты полимеризации; 26 – линия нефраса; 27 – линия концентрата модификатора; 28 – емкость для приготовления концентрированного раствора модификатора; 29 – емкость для приготовления рабочего раствора модификатора; 30 – линия раствора модификатора; 31 – стационарный смеситель; 32 – аппарат переиспарения нефраса; 33 – теплообменник; 34 – сборник нефраса; 35 – линия возвратного нефраса; 36 – линия нефраса; 37 – линия антиоксиданта; 38 – линия раствора антиоксиданта; 39 – линия умягченной воды; 40, 41 – стандартные смесители; 42 – линия пульпы каучука; 43 – аппарат отстоя и разделения фаз; 44 – линия водной фазы на отгонку; 45-47 – усреднители полимеризата; 48 – узел водной дегазации; 49 – узел отжима, сушки и брикетирования (линия фирмы «Андерсон»)

Стадии приготовления растворов компонентов комплекса, растворов каталитического комплекса (условия и режимы технологий представляют собой «ноу-хау» каждого производителя), антиоксиданта, антиагломератора (по известным общепринятым технологиям) осуществляются периодически. Необходимо отметить, что на предприятиях РФ применяются различные соединения неодима, как синтезируемые самими организациями, так и приобретаемые на рынке у компании «Rodia». Это карбоксилаты – версатат, 2-этилгексонат и т.п., или фосфаты – 2-этилгексилфосфат неодима. Качество и природа данного компонента каталитической системы оказывает определенное влияние на процесс и свойства полибутадиена.

Стадии полимеризации, выделения, отжима, сушки и брикетирования каучука проводятся непрерывным способом. Условия технологических режимов, конструкционные особенности аппаратов и их важнейших узлов также зачастую носят конфиденциальный характер. Такая технологическая линия должна позволять получать каучуки с широким ($M_w/M_n = 3-4$) и узким ($M_w/M_n = 2,2-2,6$) молекулярно-массовым распределением (ММР) в зависимости от типа применяемой каталитической системы и условий проведения процесса полимеризации. В качестве растворителя используется нефрас – гексан-гептановая фракция парафиновых углеводородов, деароматизированных бензинов каталитического реформинга с пределами выкипания 65 – 75 °С. Подготовка нефраса, а также бутадиена проводится по известным технологиям, применяемым в промышленности СК.

При получении СКД-Н с узким ММР (или специальных марок модифицированного продукта) используется узел подачи модификатора, обеспечивающий получение каучука с требуемыми пласто-эластическими свойствами, ММР и/или функциональными группами.

Приготовление раствора каталитического комплекса осуществляется в аппаратах 1,2, имеющих контуры для охлаждения или нагрева реакционной массы. Алкилирование и хлорирование проводятся в различных аппаратах. Такой способ позволяет более точно регулировать состав комплекса по неодиму, диену и алюминию в первом аппарате, и отношение хлор/неодим во втором аппарате. Для получения каталитического комплекса в аппарат 1 по линии 5 загружают нефрас, раствор соединения неодима (линия 6), диен (линия 7) и раствор АОС (ТИБА или ДИБАГ) (линия 8). Алкилированный комплекс перекачивается в аппарат 2, куда затем подается раствор хлорирующего агента (линия 9) – ЭАСХ или ДЭАХ. Сформированный комплекс перекачивается в аппарат 10, где хранится при заданной температуре. Раствор комплекса постоянно циркулирует по линии аппарат 10-11 или 10-12, из которых он подается на батарею полимеризации.

Аппараты 11 и 12 имеют отдельную систему охлаждения для поддержания заданной температуры раствора комплекса. При подаче на батарею полимеризации раствор комплекса смешивается с дополнительным

количеством нефраса, подаваемого по линии 18 в стационарный смеситель 19, а оттуда в первый по ходу аппарат батареи полимеризации.

Нефрас подогревается в теплообменнике 14 до заданной температуры и подается в смеситель 16. Туда же подается бутадиен, и затем шихта по линии 17 подается в первый по ходу аппарат полимеризации. Предусматривается возможность введения в шихту АОС и ее дробление в два реактора. Регулирование вязкости по Муни осуществляется расходом комплекса.

Синтез эластомера проводят в аппаратах 20-25 полимеризационной батареи в течение 2-6 ч., с протоком продукта как сверху вниз, так и снизу вверх. Нагрузка по мономеру на батарею может колебаться – 2-3 т/ч. Температурные режимы полимеризации варьируются в зависимости от марки получаемого продукта и выдерживаются в пределах от 40 до 70 °С за счет подачи хладагента в рубашки аппаратов (теплота реакции – 72 кДж/моль).

Начиная с аппарата 23, полимеризация может вестись в изотермическом режиме. Для приготовления раствора модификатора в аппарат 28/1-3 по линии 26 подается нефрас, а по линии 27 модификаторы. Полученный в аппарате 28 раствор определенной концентрации перекачивается в аппарат 29, а оттуда по линии 30 через массрасходомер дозируется в пятый и/или шестой по ходу полимеризатор, или в смеситель 31, где смешивается с полимеризатом.

Из аппарата 25 модифицированный полимеризат попадает в узел переиспарения 32. Оттуда часть растворителя отгоняется, конденсируется в теплообменнике 33 и собирается в емкости 34. Затем по линии 35 возвращается в рецикл без дополнительной очистки, например, на стадию приготовления каталитического комплекса (в аппарат 1, 2), а также на стадию приготовления раствора антиоксиданта (в аппарат 38) или раствора модификатора (в аппарат 28).

Для промывки полимеризаторов предусмотрен подвод промывного растворителя непосредственно в коллектор освобождения. Предусмотрена линия освобождения батарей аварийно выключенных из схемы полимеризаторов в усреднители полимеризата в случае завышения давления на полимеризационной батарее до 0,85 МПа.

При подготовке батареи, отдельных полимеризаторов, смесителей в ремонт продувка оборудования азотом ведется на колонну абсорбции.

Для защиты полимеризационных батарей от завышения давления, источниками которого являются насосы, подающие растворитель и бутадиен на полимеризацию, предусматриваются предохранительные клапаны на трубопроводах шихты и второй порции растворителя. Полимеризаторы, смесители-усреднители и/или полимеризационные батареи периодически останавливаются на ремонт.

На всех стадиях технологической схемы (и особенно при работе с металлоорганическими соединениями и мономерами) используется обескислороженный азот.

При подготовке батареи (трубопроводов – коллекторов, отдельных полимеризаторов), смесителей и другого оборудования в ремонт, продувка оборудования ведется также азотом. Все описанные операции характерны и при получении каучука СКД-1.

Полимеризат из аппарата 32 смешивается в смесителе 40 с частично умягченной водой, подаваемой по линии 39, и раствором антиоксиданта в смесителе 41, подаваемым из аппарата 38 по линии 38а, где готовится путем смешения нефраса (линия 36) и антиоксиданта (линия 37).

Далее полимеризат может поступать на дополнительную отмывку водой в аппарат 43, где после разделения водной и углеводородной фаз, вторая направляется на очистку по линии 44. А полимеризат собирается в усреднители 45-47, откуда поступает на узел выделения 48 – двухступенчатой водной дегазацией, отжима, сушки и брикетирования 49.

Технологическая схема получения «литиевых» марок полибутадиена

В различных вариантах технологической схемы получения «литиевого» полибутадиена одной из главных является проблема инициирования процесса полимеризации мономера под действием н-бутиллития. Задача решается несколькими путями, которые направлены на сдвиг реакции диссоциации н-бутиллития вправо (в толуоле степень ассоциации БЛ (по разным источникам) 2-4, а гексане - 6). Так, например, полимеризацию осуществляют при довольно высокой температуре (вплоть до 80 °С), причем уже в первом реакторе (т.е. на начальной стадии процесса).

В качестве инициатора предложено использовать заранее приготовленный «живой» литийполибутадиенил с ММ около $(20 \div 25) \cdot 10^3$.

Хотя при таком инициировании наблюдается расширение ММР полибутадиена, что может быть обусловлено реакциями обрыва (на микропримеси) и передачи цепи на мономер и отчасти на полимер. Немаловажным фактором при этом следует считать и тип реактора. Отчасти, проблема может решаться за счет измерения выхода полимера и его ММ как функции от времени с последующим расчетом параметров кинетического уравнения – константы скорости «живой» полимеризации и концентрации активных центров.

Полимерные цепи полибутадиена в основном имеют линейный характер с довольно узким ММР. Но, несмотря на имеющую небольшую разветвленность, даже при высокой молекулярной массе (вязкости по Муни), каучук обладает большими значениями пластичности и текучести при высоких температурах (90 °С), и хладотекучести.

Указанные свойства каучука резко затрудняют его выделение (или даже делали и невозможным) - водную дегазацию и особенно, сушку (как на червячно-отжимных машинах, так и на конвейерных сушилках).

Для регулирования пласто-эластических свойств полимера было предложено вводить в шихту небольшое количество дивинилбензола (ДВБ) – 0,01 - 0,03 мас.% на мономер. Это в сочетании с заданным изменением температуры процесса по реакторам от 45-50 °С до 60 -70 °С и использованием литий-полибутадиенила в качестве инициатора позволило получать СКДЛ -1245 и др. марки, полностью соответствующие требованиям по качеству со стороны потребителей, в том числе и производителей УПС. Кроме того, была установлена возможность использования других марок такого каучука в шинных резиновых смесях при частичной замене СКИ-3 и/или даже НК (до 30 мас.% и более) без ухудшения их характеристик.

Принципиальная технологическая схема получения «литиевого» полибутадиена представлена на рисунке 6.

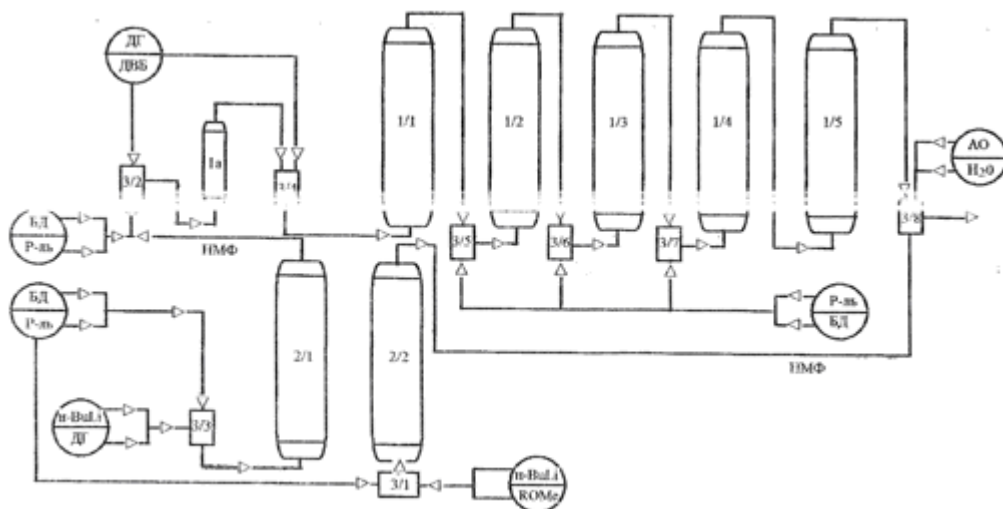


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема получения «литиевого» полибутадиена*

Бутадиен и толуол (подготовленные соответствующим образом) подаются в реактор-смеситель 3/3, куда также вводится заданное количество инициатора. В первоначальный момент (пуска процесса) растворитель может поступать через теплообменник, где он нагревается до температуры 50-60 °С. Далее реакционная смесь поступает в аппарат 2/1, где при выбранных условиях протекает полимеризация части, поступающего в начале, бутадиена с образованием полибутадиена с небольшой ММ (так называемая низкомолекулярная фракция – НМФ, или «живой» литийполибутадиенил). Полученная НМФ насосом подается в безобъемный смеситель 3/2, куда также поступает определенная часть шихты (смесь бутадиена и толуола с концентрацией 15-17 мас.%), раствор ДВБ и через предреактор 1а (аппарат – полимеризатор с

объемом 2-3 м³) последовательно проходит через 4-5 стандартных реактора 1/5.

Температура процесса по реакторам в пределах 50-80 °С. Управление процессом осуществляется в непрерывном режиме путем измерения кинематической вязкости полимеризата, содержания остаточного мономера, нагрузки на электродвигатели перемешивающих устройств реакторов; а также периодических отборов проб с измерением вязкости по Муни и других показателей.

Основной рычаг – дозировка инициатора (6-12 моль/т мономера). Хотя для получения других качественных показателей по ММХ варьировали количеством ДВБ и порядком его ввода. В отдельных случаях необходимо было устанавливать и другие значения температуры, и интервал ее изменения.

Процесс завершался путем ввода в смеситель 3/8 воды и антиоксиданта – агидол-2 или другие типы. Далее полимеризат направлялся через усреднители на выделение (водную дегазацию, отжимную машину, сушку на конвейерных, ленточных сушилках и упаковку). Все стадии аналогичны вышеописанным для каучуков СКД-1 и др.

Поскольку данная технологическая схема была спроектирована (усовершенствована) и для получения полибутадиена с высоким содержанием винильных звеньев – каучуков СКДСР, СКДЛБ, СКДСР-Ш и др. (что будет рассмотрено ниже), – то был предусмотрен дробный ввод ДВБ, НМФ, шихты. А также возможность использования и других каталитических систем, в зависимости от требуемой марки и типа получаемой готовой продукции. Основные свойства продукции в зависимости от ММХ представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства «литиевого» полибутадиена с разными ММХ

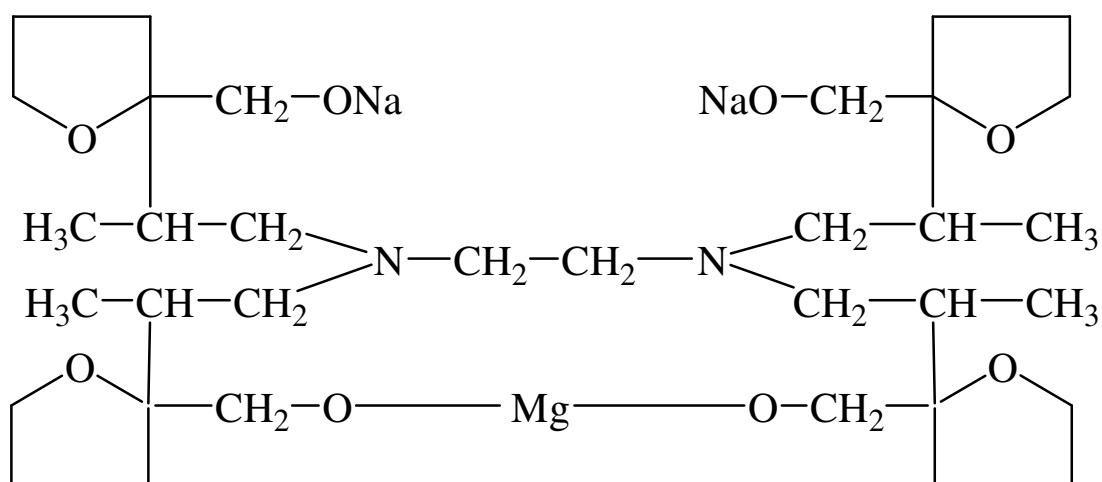
Показатели	№ образца						
	СКД-1245			СКДСР		СКДЛБ	
	1	2	3	4	1	2	3
1.Вязкость по Муни,е	45	46	45	42	36	37	35
2.Пластичность по Карреру,е	0,52	0,56	0,47	0,49	0,44	0,47	0,53
3.Эластическое восстановление, мм	1,47	1,15	1,47	1,45	1,9	1,5	1,1
4.Текучесть при 90 °С, мм/ч	-	-	-	-	57	78	75
5.Хладотекучесть,мм/ч	11,2	15,8	5,3	9,3	-	-	-
6.Микроструктура,% 1,2- 1,4-цис	12	11	11	12	71	73	75
	38	40	40	40	18	17	16
7.Молекулярные параметры: $\times 10^{-3}$							
Mw ⁻	265	273	472	432	278	378	395
Mw ⁻ /Mn ⁻	2,6	4,8	6,03	15,1	3,2	6,1	9,4
Mγ ⁻ /Mw ⁻	2,14	2,78	2,46	3,49	2,40	1.81	2.53
	У	У	Б	Б	У	Б	Б

8. Технологические свойства по Брабендеру, е * (Ткр)	9,5	6,6	2,6	4,3	7,3	2,7	1,4
9. Вулканометрические характеристики по Монсанто, 160 °С							
M _L , Нм	-	1,29	1,46	1,23	0,65	0,73	-
M _H , Нм	-	4,77	4,18	3,95	3,56	3,71	-
Ts ₁ , мин	-	3,0	3,4	3,0	6,2	5,9	-
T ₅₀ , мин	-	7,6	9,2	7,6	14,2	10,2	-
T ₉₀ , мин	-	13,0	15,4	13,0	29,4	28,3	-
10. Свойства вулканизатов							
τ _{опт} , мин	40	40	40	30	30	40	40
Модуль 300 %, МПа	8,6	8,7	8,2	6,9	9,8	8,1	7,7
Условная прочность при растяжении, МПа	16,7	15,9	16,3	18,1	17,9	17,1	16,8
Относительное удлинение, %	503	558	450	564	555	541	532
Остаточное удлинение, %	14	18	13	18	18	16	16

*Ткр+(Т₁-Т₂) К₁ К₂²10⁻⁵, где Т_{1,2} – максимальный и минимальный крутящий момент, К₁=(Т₁+Т₂)/2; К₂ = 2500 (70 °С, 60 об/мин, 60 г) по методике ВНИИСК

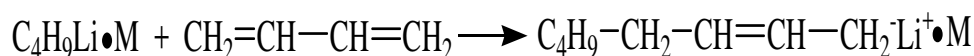
Возможны пути решения отдельных проблем за счет использования полифункциональных смешанных алкоголятов натрия и магния. Вместе с тем, их применение приводит к изменению ранее установленных закономерностей процесса полимеризации бутадиена на БЛ. Показано, например, что модификация БЛ полифункциональными алкоголями натрия и магния приводит к разрушению ассоциатов литийорганического соединения. Т.е. повышение концентрации модификатора в системе приводит к переходу активных центров полимеризации из состояния контактных ионных пар в сольватно-разделенные ионные пары и свободные ионы и изменением микроструктуры полибутадиена в сторону образования преимущественно 1,2-структур.

Полученный в результате указанного взаимодействия модификатор (М-3 и т.п.), вероятно, может представлять собой полифункциональный алкоголят натрия и магния:

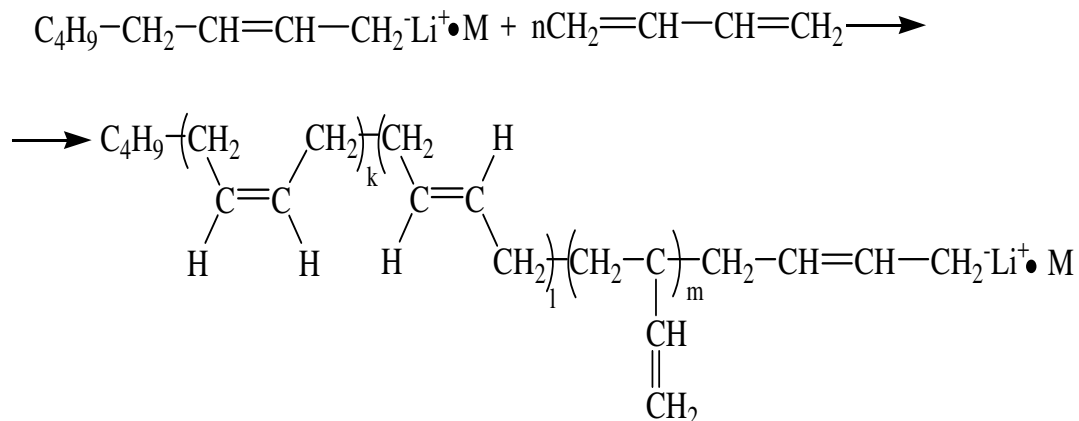


Процесс полимеризации бутадиена с использованием данной иницирующей системы осложнен вторичными реакциями – передачи цепи на мономер и растворитель и предположен следующий механизм:

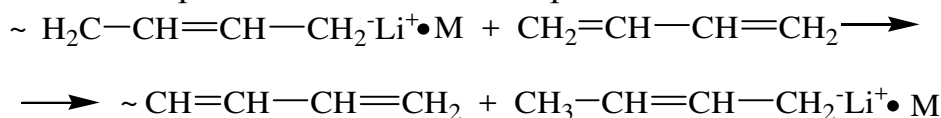
1. Реакция иницирования:



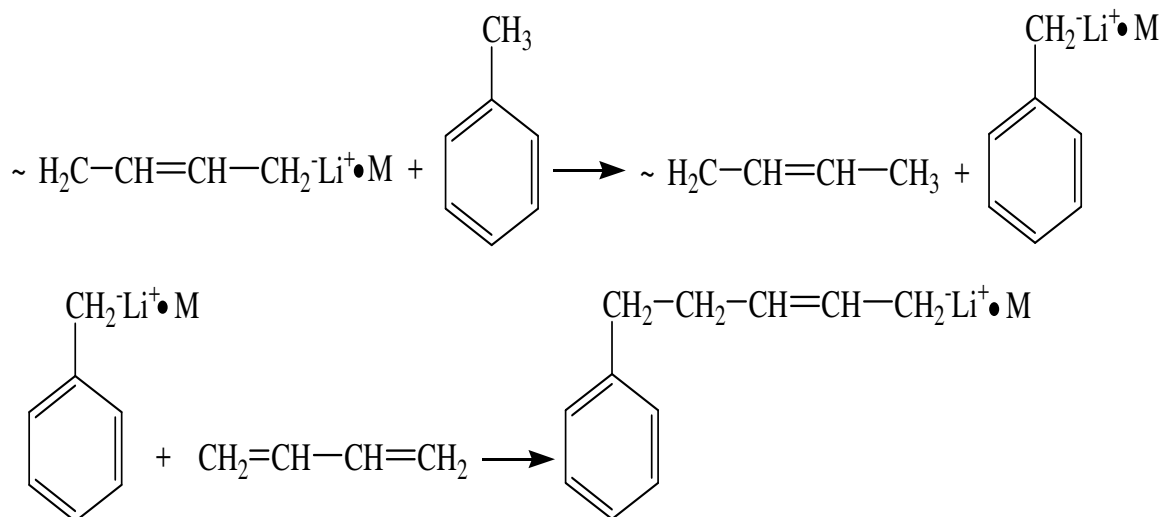
2. Реакция роста цепи:



3. Реакция передачи цепи на мономер:



4. Реакция передачи цепи на растворитель (толуол):



где: М – модификатор; k, l, m – звенья различной конфигурации ($n=k+l+m$).

Однако данная схема достаточно упрощенно описывает структуры активных центров, как на стадии иницирования, так и при росте цепи. Очевидно, что состав иницирующей системы является основным параметром при получении полибутадиена с заранее заданным комплексом свойств.

В технологической схеме предусматривается возможность «сшивки» полимерных цепей путем ввода в 4-й или 5-й по ходу стандартный 20 м³ полимеризатор тетраэтоксисилана (или других). Температура этой стадии 70-85 °С, а полимеризации 50-60 °С. Все другие стадии типичны при получении растворных каучуков.

5.3 ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Как уже отмечалось, полимерная цепь на основе бутадиена может содержать элементарные звенья трех различных типов: *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 1,2. В зависимости от природы инициатора и условий проведения полимеризации получают как «чистые» стереорегулярные полибутадиены (ПБ), так и полимеры, содержащие все типы звеньев, распределенные по цепи статистически или в виде блоков. ЦПБ, а также статистические ПБ и блок-сополимеры, содержащие менее 85 % *транс*-1,4- или 1,2-звеньев, являются эластомерами, способными после вулканизации образовывать резины с комплексом ценных свойств.

Характеристика бутадиеновых каучуков, выпускаемых в промышленных и опытно-промышленных условиях, представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристика основных марок бутадиеновых каучуков

Марка каучука	Содержание звеньев, %			Температура стеклования, °С	M _w / M _n	Разветвленность	Хладотекучесть, мм/ч
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> - 1,4	1,2				
СКВ *	10-15	15-25	65-70	минус 50		Значительная	Отсутствует
СКВ*	15-20	25-35	50-55	минус 60	10-15	То же	То же
СКБМ *	30-35	45-55	15-20	минус 75	10-15	»	»
СКБС	5-10	10-15	75-85	минус 40	2-3	Отсутствует	»
СКДЭ	10-20	60-75	15-25	минус 85	1,5-2,5	Очень сильная	»
СКДЛ	35-40	45-55	10-15	минус 95	1.2	Отсутствует	80-150
СКД	87-93	3-8	3-5	минус 105	1,5-5,0**	Очень слабая	5-15
СКД-2	93-96	2-4	2-4	минус 107	3-5**	Значительная	2-6
СКД-3	94-97	1-3	1-3	минус ПО	5-8	То же	5-10

* За рубежом каучуки подобного типа не выпускаются.

** В зависимости от условий регулирования в процессе полимеризации.

Бутадиеновые каучуки, получаемые в отсутствие растворителя. В зависимости от способа полимеризации и условий дальнейшей переработки эти каучуки подразделяются следующим образом: с – стержневой (только СКВ), б – бесстержневой, р – рафинированный, в – вальцованный, Д – диэлектрической, Щ – пищевой, а также П – содержащий полидиены. Помимо этого марки каучука отличаются пластичностью с интервалом в 0,05. Всего выпускается 37 торговых марок СКБ, СКВ и СКБМ. Каучуки, получаемые в присутствии щелочных металлов, характеризуются широким ММР, что обуславливает их хорошие технологические свойства. Они не требуют предварительной пластикации, легко смешиваются с сажей и другими ингредиентами, при шприцевании и каландровании получают изделия с гладкой поверхностью.

Вулканизаты на основе бутадиеновых каучуков всех типов характеризуются удовлетворительными физико-механическими показателями только в присутствии активных наполнителей. В качестве последних в смеси на основе СКБ, СКБМ и СКВ вводят печные (ПМ-50, ПМ-75), газовую канальную (ДГ-100), ламповую (ПМ-15) и другие сажи. Наполненные вулканизаты характеризуются прочностью 13-18 МПа, однако эластичность СКБ и особенно его коэффициент морозостойкости находятся на низком уровне. Последнее обуславливается сравнительно высокой T_c этого каучука, связанной с присутствием в полимерных цепях значительных количеств 1,2-звеньев. Большей морозостойкостью обладает СКБМ, содержащий 15-20 % 1,2-звеньев (T_c = минус 75 °С).

В то же время преимущественное содержание 1,2-звеньев придает каучуку СКВ исключительную стойкость к термоокислительной деструкции и сопротивление тепловому старению. По этим показателям он превосходит НК и все известные СК общего назначения. При нагревании изделий из СКБ в присутствии кислорода, а также под действием излучения протекает процесс дополнительного структурирования материала, в связи с чем этот каучук трудно заменить в таких отраслях промышленности, как асбестотехническая, электромашиностроительная и др.

Замена СКБ станет возможной только после создания производства бутадиенового полимера с высоким содержанием 1,2-звеньев на основе более совершенной технологии полимеризации в растворе. Такой полимер, содержащий 75-85 % 1,2-звеньев, выпускается в опытных условиях (каучук СКБС). В отличие от полибутадиенов с преимущественным содержанием 1,4-звеньев, этот каучук проявляет ряд особенностей, обусловленных его микроструктурой. Так, температурная зависимость скорости деформации при малых напряжениях сдвига (текучесть) имеет резкий перегиб в области 40-50 °С, что связано с высокой мольной когезией каучуков этого типа (рисунок 7). В зарубежной литературе полибутадиены с повышенным содержанием 1,2-звеньев (30-60 %) рассматриваются как полноценные заменители комбинации *цис*- 1,4-полибута диена с бутадиенстирольными сопо-

лимерами при изготовлении шин и других резинотехнических изделий. При этом, меняя содержание 1,2-звеньев, удается получить полимеры, адекватные по свойствам любому соотношению указанных каучуков.

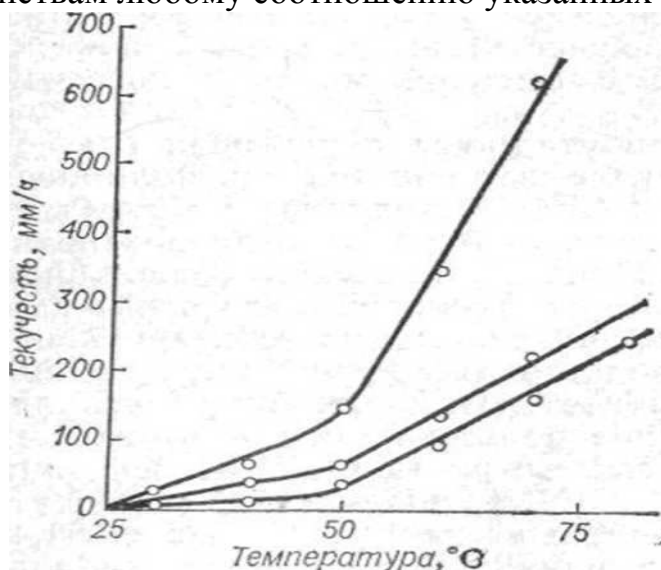


Рисунок 7 – Зависимость текучести образцов СКБС от температуры.

Фирма «Интернейшнл Синтетик Раббер» освоила производство этого типа каучука под названием интолен, который применяется в шинной промышленности. Имеются сведения о маслонаполненном полимере.

Бутадиеновые каучуки, получаемые в растворе. К этой группе каучуков относятся статистический СКДЛ, получаемый в присутствии литийорганических соединений, и стереорегулярные *цис*-1,4- полибутадиены, образующиеся под влиянием титановых, кобальтовых и никелевых каталитических систем (СКД, СКД-2, СКД-3). Эти каучуки имеют различные молекулярные параметры, в связи с этим они отличаются реологическими характеристиками, стойкостью к термомеханической деструкции, морозостойкостью и некоторыми другими свойствами вулканизатов. СКДЛ характеризуется узким ММР и отсутствием разветвленных молекул, что обуславливает очень высокую хладотекучесть, затрудняющую его транспортирование и длительное хранение. Доказательством непосредственной связи линейного строения полимеров с хладотекучестью является резкое падение последней в результате их обработки структурирующими соединениями, например нитрозаном К (рисунок 8).

В связи с этим был разработан способ получения нехладотекучего полимера этого типа (СКДЛПР) путем сополимеризации бутадиена с небольшим количеством дивинилбензола, вызывающего образование частично разветвленных макромолекул. Его хладотекучесть составляла всего 7-10 мм/ч. Также получают нетекучий полибутадиен с повышенным содержанием 1,2-звеньев (СКБСР).

Вследствие узкого ММР технологические свойства СКДЛ, оцениваемые по критическому зазору вальцов, при котором резиновая смесь начинает «шубить», становятся неудовлетворительными уже при $M = 10^5$. Вместе с тем резины на основе каучука с такой низкой M обладают более высокими физико-механическими показателями, чем другие бутадиеновые каучуки, что обусловливается высокой плотностью эластически эффективной части сетки, связанной с более узким ММР каучука по сравнению, например, с СКД.

Высокая чистота, отсутствие запаха и достаточная стабильность при введении неокрашивающих антиоксидантов делают эти каучуки незаменимыми при производстве большинства пищевых марок материалов, ударопрочного полистирола и др.

В зависимости от марки каучука его вязкость СКД по Муни при 100°C может меняться от 30 до 60. Каучуки СКД отличаются и технологическими свойствами – вальцуемостью. Требуемые технологические свойства обеспечиваются условиями получения полимера, изменения которых позволяют варьировать коэффициент его полидисперсности в пределах от 1,5 до 5,0.

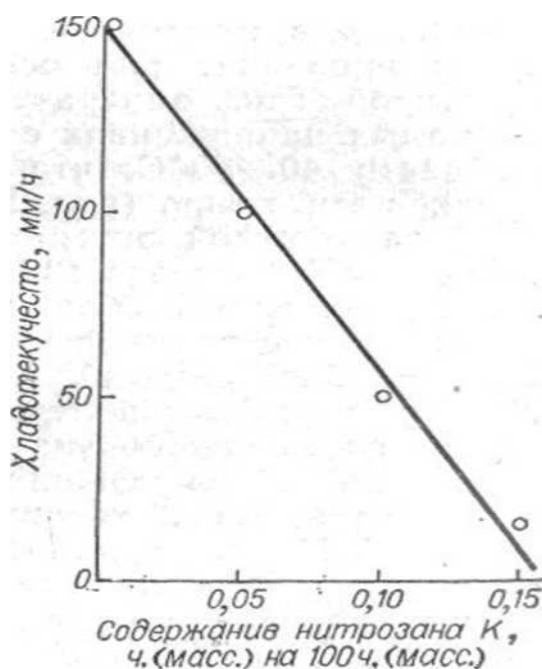


Рисунок 8 – Зависимость хладотекучести образцов СКБС от количества вводимого в него нитрогена К

Установлено также, что хладотекучесть СКД уменьшается с увеличением коэффициента полидисперсности (при той же средней M). При сопоставлении каучуков СКД с узким и широким ММР обнаруживается инверсия текучести при переходе от малых напряжений сдвига (хладотекучесть) к высоким (вальцуемость). Полимеры с широким ММР обладают за счет высокомолекулярных фракций определенной «каркасностью» которая

препятствует течению при малых напряжениях сдвига. В то же время присутствующие в них низкомолекулярные фракции являются своеобразным пластификатором, облегчающим течение при высоких напряжениях сдвига. Подобная инверсия была подтверждена экспериментально при исследовании текучести каучуков с различным ММР (рисунок 9).

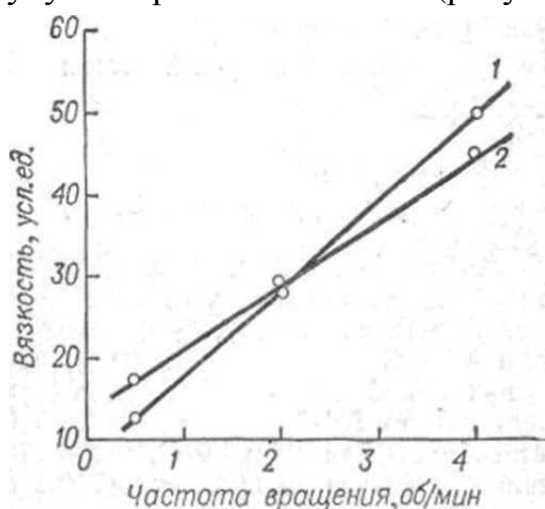


Рисунок 9 – Зависимость вязкости каучуков с узким (1) и широким (2) ММР, измеренной на приборе ВР-2, от частоты вращения ротора

Таким образом, СКД с широким ММР имеет явные преимущества по реологическим характеристикам (таблица 11).

Таблица 11 – Влияние ММР СКД на свойства его вулканизатов

Показатели	Коэффициент полидисперсности					
	2,57	3,02	3,57	3,90	4,33	4,76
Вязкость по Муни при 100 °С	42	40	41	40	41	42
Характеристическая вязкость, дл/г	2,41	2,41	2,40	2,39	2,38	2,37
Содержание золь-фракции, %	0,94	1,49	1,88	2,39	2,54	3,38
Степень сшивания, γ	9,0	7,3	6,5	5,6	5,4	4,7
Число эффективных узлов сетки $1/M_c \cdot 10^5$	13,2	11,5	10,8	9,9	9,9	9,4
Вальцуемость, мм	0,2	0,4	0,5	0,8	1,0	1,3
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,0	7,9	7,6	7,0	6,8	6,5
Сопротивление разрыву, МПа	19,8	19,0	18,2	18,5	17,9	17,4
Относительное удлинение, %	485	535	590	575	575	580
Эластичность по отскоку, %						
при 20 °С	51	50	48	46	45	44
при 100 °С	53	52	49	47	48	50
Твердость по ТМ-2	67	65	63	62	60	59
Истираемость (на 40 м пути), мм ³	7	8	8	10	13	12
Теплообразование по Гудричу, °С	80	81	82	85	87	-

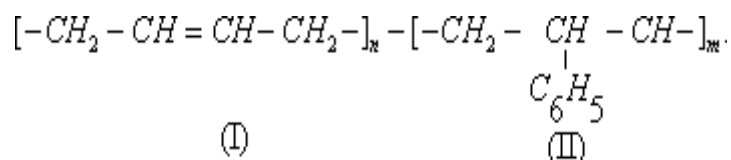
Однако вулканизаты, полученные на основе такого каучука, имеют менее густую вулканизационную сетку с пониженной плотностью эластиче-

ски эффективной части за счет низкомолекулярных фракций полимера, что, естественно, обуславливает более низкие физико-механические показатели резин. Это касается в основном напряжений при удлинении 300 % и сопротивления разрыву, а также эластичности по отскоку и теплообразования по Гудричу (таблица 11).

Трудно совместить высокие физико-механические показатели резин из СКД с хорошими технологическими свойствами, поэтому для каждой конкретной области применения каучука должны учитываться требуемые эксплуатационные характеристики и условия переработки.

6 БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

Бутадиен-стирольные каучуки (дивинил-стирольные каучуки, БСК, СКС, СКМС, ДССК, америпол, интол, карифлекс, крилен, нипол, плайо-флекс, SBR, синпол, солпрен, стереон, тьюфден, филпрен, юниден) – синтетические каучуки, продукты сополимеризации бутадиена (I) и стирола (II) общей формулы:



Бутадиен-стирольный каучук (БСК), выпускается в широком ассортименте и большом объеме, что объясняется относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола), высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера, а также освоенной технологией производства.

Мощности производства БСК составляют около 50 % всех мощностей по синтетическому каучуку, их ежегодное производство в капиталистических странах составляет 2-2,5 млн. т. Основная масса БСК получается эмульсионной сополимеризацией бутадиена стирола. В зависимости от условий полимеризации и состава применяемых компонентов выпускают бутадиен-стирольные каучуки, различающиеся по составу и свойствам. Распределение звеньев бутадиена и стирола в макромолекуле полимера – нерегулярное, статистическое. Каучуки выпускают с содержанием связанного стирола 10, 30 или 50 %.

Важным этапом в развитии промышленности синтетических каучуков явилась организация производства бутадиен-стирольных каучуков, получаемых полимеризацией в водных эмульсиях по радикальному механизму. Эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки и в настоящее время являются наиболее распространенными и дешевыми, они выпускаются на пяти заводах: в Воронеже, Стерлитамаке, Тольятти, Омске и Красноярске.

Эмульсионную полимеризацию проводят при высокой (50 °С – «горячая» полимеризация) и при пониженной (5 °С – «холодная» полимеризация) температуре, получая при этом, соответственно, «горячие каучуки» и «холодные каучуки».

Снижение температуры полимеризации приводит к уменьшению содержания в каучуке низкомолекулярных фракций, уменьшению степени разветвленности и увеличению регулярности структуры полимера, что, в целом, приводит к улучшению качества полимера.

Можно получить полимер заданной средней молекулярной массы, которую регулируют в процессе полимеризации введением регуляторов,

осуществляющих передачу цепи. С увеличением содержания регуляторов молекулярная масса полимера понижается.

В качестве эмульгаторов, необходимых для получения устойчивых эмульсий мономеров, а также готовых продуктов полимеризации – латексов, применяют натриевые или калиевые мыла синтетических жирных кислот (парафинаты), диспропорционированной или гидрированной канифоли, а также соли сульфокислот или алкилсульфонатов.

Канифоль подвергают специальной обработке – диспропорционированию при 230-250 °С в присутствии катализатора – палладия.

При выделении каучука коагуляцией латекса растворами хлорида натрия и серной кислоты часть эмульгаторов в виде свободных жирных или смоляных кислот остается в каучуке. В латекс вводят противостарители, которые при коагуляции также переходят в каучук.

Эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки обозначаются СКС, а бутадиен-метилстирольные-СКМС. Цифры в обозначении марки каучука отражают содержание стирола (в масс. ч.) в 100 масс. ч. полимера. Буква А указывает на низкотемпературную полимеризацию. Буква Р обозначает, что полимеризация проводилась в присутствии регуляторов полимеризации. Буквы П, К и С указывают на применявшиеся в процессе полимеризации эмульгаторы – соответственно парафинаты, соли диспропорционированной или гидрированной канифоли и алкилсульфонаты. Буква Н указывает на то, что полимер заправлен неокрашивающим противостарителем. Буква Д в марке каучука обозначает, что он предназначен для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами и содержит очень незначительное количество водорастворимых компонентов за счет коагуляции латекса в присутствии солей алюминия.

Получены бутадиен-стирольные каучуки методом растворной полимеризации в присутствии литийорганических соединений. При добавках полярных соединений в цепи наблюдается статистическое распределение звеньев бутадиена и стирола. Структура таких сополимеров будет существенно отличаться от структуры эмульсионных каучуков. Уменьшается число звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2 (до 10 %) и *транс*-1,4, но увеличивается содержание звеньев со структурой *цис*-1,4 (до 40 %). Растворные бутадиен-стирольные каучуки обозначаются ДССК и цифрами указывают содержание присоединенного стирола.

Содержание полимера в эмульсионных каучуках составляет около 92-95 %, а в растворных – около 98 %.

В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса эмульсионных каучуков колеблется от 200 до 400 тыс. при широком ММР и достаточно большой разветвленности цепей. Растворные каучуки имеют очень узкое ММР.

Производство растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК

Появление на рынке полибутадиена с повышенным содержанием винильных звеньев в полимерной цепи, а также растворного статистического сополимера бутадиена со стиролом (р-БСК) содержащего 20-25 мас.% стирола и до 50 % 1,2- звеньев в бутадиеновой части объясняется в первую очередь возрастающими требованиями потребителей шин.

Это высокое сцепление с дорожными покрытиями, низкое сопротивление качению, малую изнашиваемость (высокую стабильность формы шины при длительном сроке эксплуатации). И, конечно, хорошее обеспечение комфортности при езде с высокой скоростью, как с точки зрения амортизационных свойств, так и низкого образования шума.

Большие возможности варьирования ММХ и, следовательно, свойств БСК даёт способ растворной сополимеризации, протекающий по анионному механизму, чем используемый эмульсионный способ получения сополимеров. Главные преимущества растворной технологии, широко применяемой в настоящее время для получения р-БСК целевого назначения, в частности, как компонента протекторов автомобильных шин:

- при сополимеризации в растворе достигается высокая конверсия мономеров;
- узкое ММР получаемого сополимера, обеспечивает лучшие динамические свойства резины;
- растворные БСК слабо разрушают и хорошо смешиваются с другими каучуками общего назначения;
- сополимеризация бутадиена и стирола в растворе проходит при меньших временных и энергетических затратах и высокой «гибкости» технологического процесса;
- при получении каучуков в растворе отсутствуют большие объёмы отработанных вод, загрязнённых мономерами, эмульгаторами, солями и олигомерами, что является отрицательным фактором эмульсионного метода;
- в зависимости от требований, предъявляемых к БСК возможно регулирование состава по мономерам, микроструктуры, а именно, относительного содержания 1,2- и 1,4-бутадиеновых фрагментов и степени статистического распределения этих фрагментов в цепи.

В настоящее время в мире выпускаются более 100 марок р-БСК, в том числе и почти два десятка используемых в шинной промышленности. Общий объем производства р-БСК в 2012 году составил более 1200 тыс.т., т.е. около 22 % от общего количества БСК (эмульсионного и растворного). В России единственным пока производителем р-БСК является ОАО «ВСК». Он при сотрудничестве с учеными Вф «НИИСК», начиная с 1992 года, осуществил отработку технологий получения нескольких марок р-БСК, например – ДССК-18, ДССК -2545, ДССК-2560 (торговые названия), а также их модифицированные и маслонаполненные марки по ТУ 38.40383-2001; ТУ 38.403131-2005; ТУ 38.40387-2007. На 1.01.2012 года мощность

отдельного производства составляет 30 тыс.т. год и если в 2009 году было выпущено 501 тонна, то в 2011 году объем производства достиг 14,7 тыс. т. и за 2012 года – 17,0 тыс. т.

В основном ДССК (наряду с СКД-НД) входит в рецептуру так называемых «зеленых» шин. В частности, в протекторы легковых скоростных шин, состоящих, в том числе из активного наполнителя – белой сажи. Для лучшего сочетания каучука с БС используются многие приемы, но одним из основных является получение марок ДССК с узким ММР, разветвленного и модифицированного.

Есть марки, которые успешно могут заменять частично НК (до 30 мас.%) в рецептах боковины шин (более подробно обсуждается дальше). Кроме шинной промышленности р-БСК используется при изготовлении РТИ: кровельных покрытий, керамической плитки, конвейерных лент, литевых изделий, а также модификации термопластичных смол, микропористых изделий, при производстве обуви, пористых изделий, адгезивов, битумов, а также во многих других областях. Постоянное улучшение свойств р-БСК – повышение технологических и прочностных показателей и ряда других – непрерывно расширяет и области его применения.

Процесс сополимеризации бутадиена со стиролом проводится по непрерывной технологии в 4-6 последовательно включенных полимеризаторах двух или одной батареи (рисунок 10).

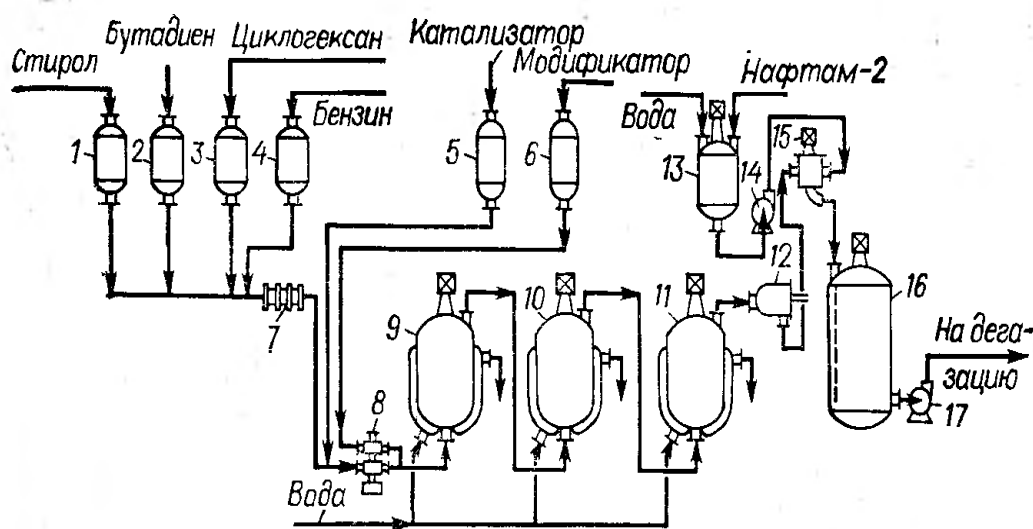


Рисунок 10. – Принципиальная технологическая схема получения ДССК:

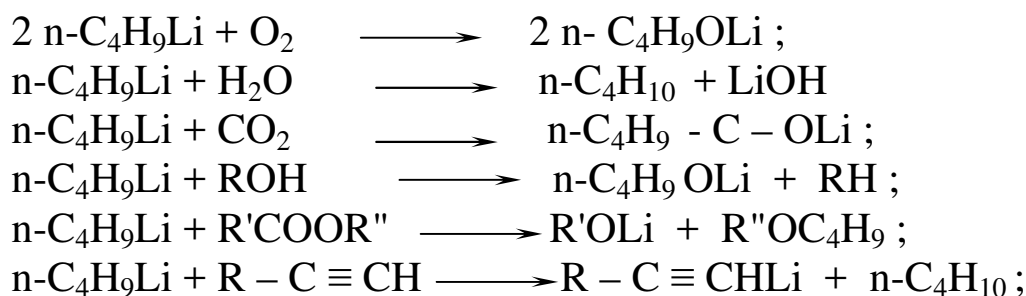
1-6 – мерники; 7 – диафрагмовый смеситель; 8 – дозирующий насос; 9,11 – полимеризаторы; 12 – фильтр; 13 – аппарат для приготовления дисперсии стабилизатора; 14, 17 – насосы; 15 – интенсивный смеситель; 16 – усреднитель.

Мономеры подаются на смешивание с растворителем из дозаторов 1-4, в качестве которого используется нефрас 65/75 или его смесь с цикло-

гексаном. Шихта, готовится в смесителе 7, поступает в статический смеситель 8, где смешивается с н-бутиллитием 5 и модификатором 6 лапромолатом Na – М-1 или другими типами – М-5, М-11 и т.п. Для получения продукта с узким ММР сополимеризацию осуществляют периодическим способом путем ввода в реактор в начале шихты, а затем компонентов каталитической системы, состав, соотношение и другие условия варьируются (и является определенным «ноу-хау»).

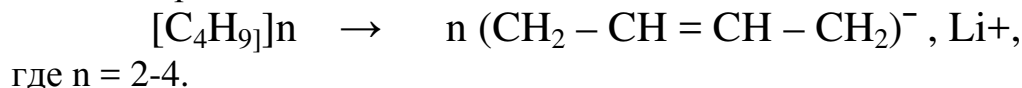
Условно, химизм процесса можно представить следующими реакциями:

1 При подаче н-бутиллития в шихту (растворитель-бутадиен-стирол) часть (до 30 % в случае плохой подготовки растворителя и мономеров) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ разрушается микропримесями, неизбежно присутствующими в шихте.

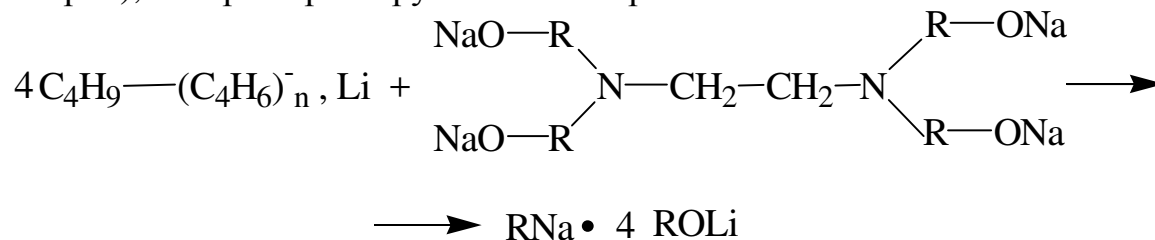


Стехиометрия взаимодействия н-бутиллития с микропримесями, содержащимися в растворителе и мономерах, представлена в таблице 12.

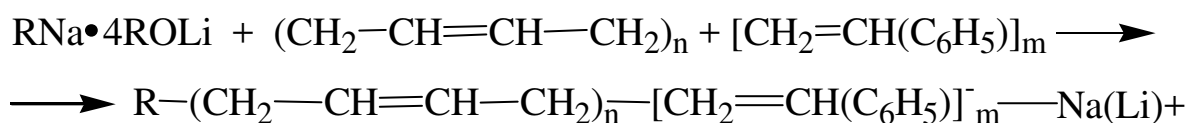
2. Оставшаяся часть $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ подвергается реакции инициирования бутадиеном с образованием:



3. Затем в шихту дозируется модификатор (например, лапромолат натрия), который реагирует с RLi с образованием комплекса:



4. Далее протекает реакция полимеризации:



5. Обрыв процесса водой, с образованием $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{OH}$.

Таблица 12 – Стехиометрия взаимодействия *n*-бутиллития с основными микропримесями, содержащимися в растворителе, бутадиене, стироле

№ п/п	Микропримесь	Молекулярная масса микропри- меси	Стехиометрия взаимодействия н-Бл/микроприм.	
			моль/моль	кг/кг
1	Вода	18	2:1	7,10
2	Спирты (по этанолу)	46	1:1	1,39
4	Аллен	40	4:1	6,40
11	Циклопентадиен	66	2:1	1,95
12	Ацетонитрил	41	2:1	3,10
13	Фенолы (по стирилфенолу)	320	1:1	0,20
15	Кислород	32	2:1	4,00

Использование модификаторов позволяет в широких пределах регулировать ММ, ММР каучука и микроструктуру бутадиеновой части. Кроме того, обеспечивается сближение констант сополимеризации (получение сополимера с низкой микроблочностью) и снижается процесс гелеобразования. Известно, что стирол и бутадиен имеют разную активность при анионной сополимеризации. Константы сополимеризации в неполярных средах в присутствии *n*-BuLi для данных мономеров составляют $r_1 = 10,0$ (бутадиен) и $r_2 = 0,0035$ (стирол). Такая разница в активности мономеров связана с тем, что в неполярной среде бутадиеновое концевое звено намного активнее стирола. Поэтому в начале стадии роста цепи происходит полимеризация бутадиена, что может приводить к образованию блочных структур. Это, в свою очередь, является причиной уменьшения прочности и увеличения теплообразования вулканизатов. Существует несколько других способов регулирования статистического распределения бутадиеновых и стирольных звеньев, микроструктуры бутадиеновой части, а также химической модификации р-БСК. Дозировка *n*-бутиллития (от 3 до 10 моль/т мономеров) изменяется в зависимости от вязкости по Муни на выходе из последнего полимеризатора.

Варьированием модификатора в основном регулируется содержание 1,2 звеньев в полимере. При этом необходимо четко выдерживать соотношение $Li : Мод = 1 : (0,1 \div 1,0)$. Сополимеризация протекает в течение 2-4 часов в стандартных реакторах 9-11, и на выходе из последнего аппарата достигается практически полная конверсия. Схемой предусмотрена дозировка катализаторов непосредственно в полимеризатор в последовательности *n*-бутиллитий + модификатор.

Регулирование температуры полимеризации производится:

- посредством изменения температуры (в пределах 10-80 °С) поступающего на полимеризацию растворителя, пропускаемого через теплообменники, обогреваемые паром, или подачей рассола при минус 14°С в рубашки полимеризаторов;

- изменением концентрации шихты (хотя данный фактор нежелательно менять часто). Теплота полимеризации бутадиена – 1302 кДж/кг (310 ккал/кг); стирола – 714 кДж/кг (170 ккал/кг).

В случае получения разветвленной марки каучука ДССК подача сшивающего агента производится в смеситель (на схеме не показан). Количество полимеризаторов в технологической схеме до сшивки определяется необходимостью достижения конверсии мономеров не менее 99 %.

Реакция сшивки проходит в одном или двух полимеризаторах. Это зависит от нагрузки на полимеризационную батарею и способа процесса (непрерывный или периодический) . При необходимости получения маслонаполненной марки каучука в полимеризат на стадии дезактивации катализатора вводят наполнитель – углеводородное масло. Раствор антиоксиданта – ионол, агидол-2 и т.п. готовится в аппарате 13 и дозируется на смешение с полимеризатом насосом 14. Заправленный стабилизатором полимеризат после усреднения в аппарате 16 насосом 17 откачивается на водную дегазацию, которая осуществляется по обычным схемам при температуре 100-130 °С и давлении 0,15-0,20 МПа. Дальнейшая переработка полимеризата, сушка и упаковка каучука проводятся по схемам, описанным при получении других типов растворных СК (по аналогичной схеме осуществляется и получение «литиевого» полибутадиена – каучука СКД-Л).

7. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРНЫХ СК

Современные направления развития технологий получения растворных СК на примере анионных каучуков: модифицирование за счет регулируемой функционализации по концам и длине цепи, и/или разветвления; модификация растворных каучуков методом «жидкофазного» смешения наполнителями; способы и технологии получения «интегрального» каучука. Многолетний интерес к разработке методов синтеза эластомеров, как индивидуальных полидиенов, так и сополимеров с заданной макроструктурой и составом объясняется возможностью прогнозирования соотношения между структурой продукта и его свойствами. В первую очередь это удается достичь за счет композиционной однородности получаемых (со)полимеров. В целом, направленный синтез каучуков достигается применением методов контролируемой (со)полимеризации. Наиболее известными и широко используемыми являются способы «живой» анионной (со)полимеризации, хотя также изучены и применяются на практике катионная и «псевдоживая» радикальная (со)полимеризации, а также совмещённые методы, в которых каждой стадии синтеза соответствует определённый механизм сополимеризации. За последние 10-15 лет, активно ведутся исследования и внедрение в производство технологий получения модифицированных марок цис-1,4-полибутадиена или его сополимера с изопреном под действием ионно-координационных каталитических систем на основе редкоземельных металлов (лантанидного ряда: неодима, празеодима, галлия и др.). В определенных условиях в присутствии данных катализаторов наблюдается принцип «живого» механизма процесса, что позволяет также проводить целенаправленные действия по статистической и блок-сополимеризации и модификации за счет концевой функционализации и разветвления.

Из-за высокого интереса к энергосберегающим технологиям, требованиями по соблюдению установленных государствами нормами, усилия разработчиков направлены на создание каучуков для шин, которые решали бы одновременно несколько противоречивых задач – низкое сопротивление качению, высокой силой сцепления и повышенной износостойкостью. Кроме того, при разработке новых типов (марок) СК необходимо учитывать и другие требования к свойствам получаемого продукта:

- технологичность при переработке;
- термоокислительная стойкость;
- низкая скорость разрастания порезов;
- срок окупаемости и ряд других специфических показателей.

В связи с этим первые работы по получению новых типов и марок эластомеров (особенно, (со)полимеров растворной сополимеризации по причине высоких возможностей регулирования свойств в промышленности)

проходили и проводятся в настоящее время по следующим основным направлениям – регулирование макроструктуры (ММР, присутствие, количество и распределение ответвлений в составе основной сополимерной цепи, мономерный состав и контроль над блочностью); исследование модификации за счет функционализирующих концевых агентов и/или сомономеров и функционализации по длине цепи для обеспечения необходимого взаимодействия каучука с наполнителями различной природы на стадии приготовления резиновой смеси (ТУ или БС).

Считается, что использование звёздчатых СК в смесях с линейным натуральным или синтетическим каучуком в качестве компонентов протекторов автомобильных шин в качестве существенно улучшает ряд показателей. В частности, характеризуются низким сопротивлением качению при повышенных значениях сцепления с мокрой дорогой и износостойкости.

Звёздчатые сополимеры являются простейшими представителями нелинейных сополимеров регулярного строения, имеющих, как правило, один центр разветвления. Основной характеристикой данного класса сополимеров является степень разветвлённости, которая во многом определяется количеством активных центров разветвляющего агента. В зависимости от состава звёздчатые сополимеры разделяют на симметричные и несимметричные. Симметричные сополимеры образованы одинаковыми по составу сополимерными цепями. На рисунке 2.9 схематически представлена различная структура (А-симметричного; Б-несимметричного) звёздчатого сополимера, представляющая наиболее обширный класс звёздчатых сополимеров.

Несимметричность строения определяется различными факторами, связанными как с химическим составом боковых ответвлений звёздчатой структуры, так и их взаимным расположением к центру связывания. Условно, можно выделить следующие типы несимметричных звёздчатых структур:

- структуры с различной молекулярной массой химически идентичных боковых ответвлений (тип 1, рисунок 11);
- структуры с различным химическим составом ответвлений (тип 2, рисунок 11);
- топологически ассиметричные структуры. К этой группе сополимеров относятся структуры с идентичными по химическому составу и молекулярной массе боковыми ответвлениями, разным образом ориентированными по отношению к центру связывания (тип 3, рисунок 11).

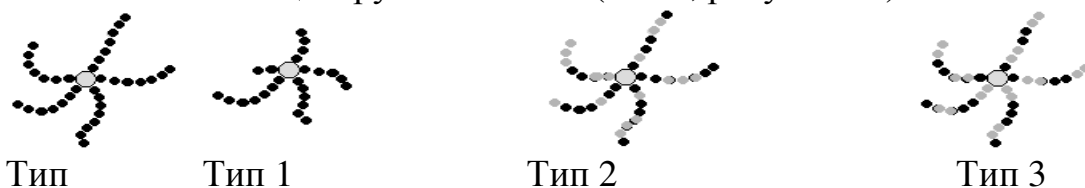


Рисунок 11 – Типы звёздчатых структур: А)- симметричная; Б)- несимметричных

В рамках двух первых направлений, для улучшения технологичности каучука используют связывающий агент (часто SiCl_4 , SnCl_4 и др.), благодаря которому происходит образование звёздчатых сополимеров. Данный способ модификации микроструктуры приводит к уширению ММР каучука, а значит, улучшает его перерабатываемость (рисунок 12).

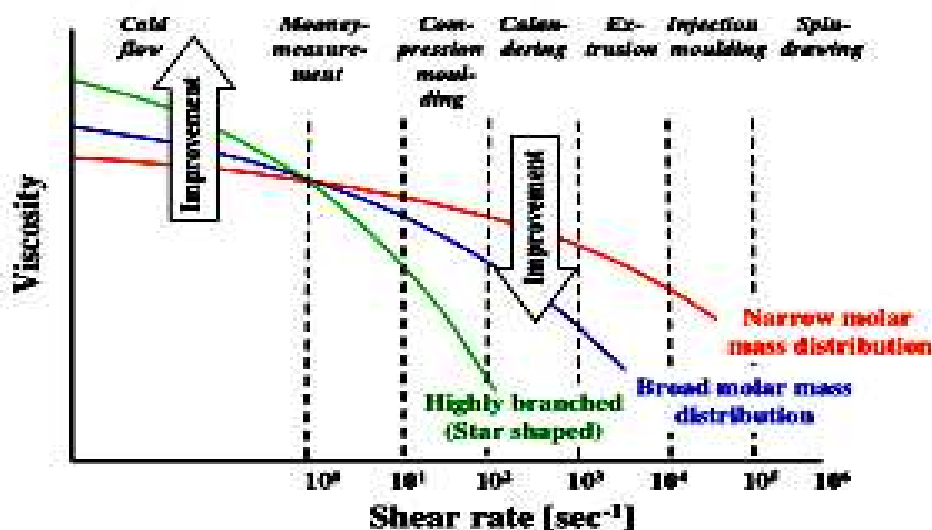


Рисунок 12 – Влияние степени разветвленности на отдельные свойства

Следует понимать, что свойства разветвленных СК (и РБСК), в свою очередь, определяются не только степенью связывания «живых» цепей в звёздчатую структуру, но и природой связывающего агента, микроструктурой полимерной цепи, составом (содержанием стирольных и бутадиеновых фрагментов), ММР, наличием функциональных групп и другими факторами (о большинстве из них будет подробно изложено в соответствующих разделах данной книги).

Получение разветвлённых (или графт-(со)полимеров, в случае большой степени разветвлений) и звёздчатых структур эластомеров является одним из современных видов модификации СК и получения других полимеров с уникальными свойствами. Структуры такого типа образуются либо в результате прививки на основную цепь многочисленных боковых ответвлений (графт-сополимеры), либо при введении в полимеризат связывающих агентов (в случае звёздчатых сополимеров) и другими приемами, которые позволяют получать в зависимости от условий процесса соединений типа «фуллеренов».

Характер (степень) разветвлённости каучуков влияет на такие их характеристики как кристалличность, вязкоэластичные свойства, эластичность растворов, вязкость расплавов и т.п., давая возможность создания новых эластомерных материалов с улучшенными свойствами. В настоящее время наибольшее количество исследований (и публикаций различного рода) в области синтеза разветвлённых СК и их применения в рецептуре шинных резиновых смесей связано с получением р-БСК (и отчасти, с «неодимовыми» марками цис-1,4-полибутадиена (изопрена), хотя макро-

структура каучуков (в части степени и характера разветвления) всегда была важна.

Подходы к синтезу разветвленных («звездчатых») каучуков при анионной технологии (по крайней мере тех, которые могут без осложнений применяться в производстве СК на практике) их получения имеют свои специфические особенности, но почти во всех случаях основаны на общей схеме синтеза, включающей стадии:

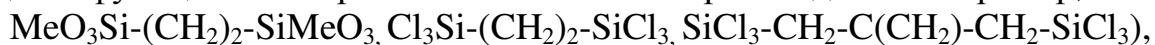
1 – (со)полимеризации диена и стирола до конверсии мономеров 95-98 % в углеводородном растворителе в присутствии литийорганических соединений и полярного агента –ЭДС (ТГФ, ДЭЭ и др.);

2 – сшивка «живых» цепей (со)полимера с помощью связывающих агентов (соединений кремния и олова и некоторых других).

Возможна и такая схема: проведение 1-й стадии и далее 2-й с использованием дивинилбензола (и его аналогов) с последующим вводом в «живую» реакционную среду второй порции (со)мономеров.

Понятно, что ключевой стадией синтеза разветвленных СК, определяющей их структуру и свойства, является взаимодействие «живых» (со)полимерных цепей с разветвляющим (связывающим) агентом (РА) и поэтому, особенно важна функциональность связывающего агента, которая зависит от количества активных групп в его составе: атомов галогена, алкоксильных, изоцианатных, эпоксидных групп и двойных связей, по которым происходит взаимодействие с «живыми» цепями образовавшегося линейного (со)полимера. К основным группам РА следует отнести органические соединения кремния и олова (силаны, силоксаны, станнаны); винильные производные линейного строения и содержащие винильную группу в сопряжении с ароматической системой, в частности, это триеновые соединения (1,3,5-гексатриен, 3-метилден-1,4-пентадиен), винильные производные бензола, нафталина и бифенила (1,2-дивинилбензол; 1,2,4-дивинилбензол; 1,3-дивинилнафталин; 1,8-дивинилнафталин; 3,5,4'-трифенилнафталин; 2,4-дивинилбифенил и др.).

На текущий момент, органические соединения кремния и олова являются, пожалуй, самой обширной и наиболее используемой группой при получении СК и, в частности, в силу возможности синтеза и мультиразветвленных «звездчатых» РБСК с большим содержанием кремнийорганических соединений химически связанных с полимерной цепью. Данная группа объединяет большое разнообразие соединений силанов и станнанов – от простейших представителей – три- и тетрагалогенидов кремния и олова до их функционализированных алкильных производных. Например,



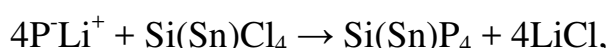
а также силоксаны. Например,



Широкое разнообразие соединений и функциональности данной группы веществ даёт большие возможности для синтеза структур с различной

архитектурой и, следовательно, варьирования свойств получаемых продуктов. Необходимо отметить, что для производства РБСК в промышленности как компонента протекторных резиновых смесей предпочтение пока отдаётся простейшим представителям данной группы связывающих агентов – это SiCl_4 или SnCl_4 , но уже появляются сведения и применении других соединений кремния. Следует учитывать, что в ряде исследований показано, что образование разветвленного РБСК в результате реакции со SnCl_4 приводит к улучшению износостойкости, но к ухудшению сопротивления качению и скольжению, а при SiCl_4 наоборот, что объясняют лучшим взаимодействием с ТУ в первом случае и с БС во втором.

Взаимодействие «живых» цепей со связывающим агентом проходит согласно следующей общей схеме:



где Р – сополимерная цепь.

При этом используется избыточное по отношению к связывающему агенту количество «живых» сополимерных цепей, чтобы свести к минимуму образование звёздчатых структур с числом разветвлений ниже стехиометрического (на приведённой схеме – ниже четырёх).

Наиболее распространённым сшивающим агентом другой группы является дивинилбензол (ДВБ). Полученные с применением ДВБ разветвлённые структуры, так же как и в случае связывания станнанами и силанами, по сравнению с линейными эластомерами обладают лучшими показателями вязкости и уменьшенной хладотекучестью.

При сополимеризации диеновых мономеров (и стирола) с ДВБ, не исключается возможность за счёт появления трехмерной сетки разветвлённых макромолекул, химически связанных между собой через ДВБ, образование «геля» (нерастворимого продукта с малыми размерами). Правильный подбор количества ДВБ и некоторые другие условия позволяют получать полимеры без гелеобразования. При сополимеризации стирола, бутадиена и ДВБ в присутствии систем Li-ЭДС происходит одновременная их сополимеризация при этом константы сополимеризации ДВБ примерно равна таковой для стирола. Образование разветвлённых структур происходит в результате присоединения «живых» сополимерных цепей к двойным связям полидивинилбензола (поли-ДВБ) и последующего присоединения мономеров к образовавшемуся активному центру, как показано на рисунке 13.

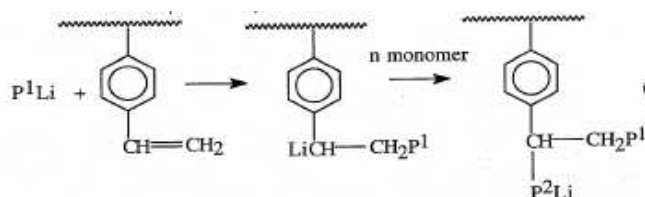


Рисунок 13 – Образование разветвленных макромолекул под действием ДВБ

(B)

(a)

$$\begin{array}{c}
 \text{PLi} + \text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{PCH}_2-\text{CHLi} \\
 \text{crossover(a)} \\
 \text{Ph-CH=CH}_2 \quad \text{Ph-CH=CH}_2 \\
 \text{CH=CH}_2 \quad \text{CH}_2=\text{CH}
 \end{array}$$

(b)

$$\begin{array}{c}
 \text{PCH}_2-\text{CHLi} + m\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})_m-\text{CH}_2\text{CHLi} \\
 \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{CH=CH}_2 \quad \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{CH=CH}_2
 \end{array}$$

(a)

$$\begin{array}{c}
 \text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})_m-\text{CH}_2\text{CHLi} \\
 \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{CH=CH}_2
 \end{array}$$

$\xrightarrow{\text{P}'\text{Li}}$

(b)

$$\begin{array}{c}
 \text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})_{m-1}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2\text{CHLi} \\
 \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{LiCHCH}_2\text{P}' \quad \text{CH=CH}_2
 \end{array}$$

(Стадии образования блока поли-ДВБ и связывания иногда описываются в литературе как процессы формирования микрогеля поли-ДВБ и образования с его участием разветвлённого сополимера). В целом, N молекул ДВБ может присоединить N+1 молекул сополимерного литийорганического соединения, хотя степень разветвлённости зависит от молярного соотношения ДВБ к сополимерному литийорганическому соединению (как правило, мольный избыток полилитийорганического соединения к ДВБ ≥ 2) и условий реакции. Следует отметить, что на степень разветвлённости влияют также характеристики используемого ДВБ, который, как правило, является смесью пара-, мета-ДВБ, орто-, мета- и пара-этилвинилбензола.

78

дах прошлого века ОКН был признан более перспективными по сравнению с традиционным техническим углеродом, так как при наполнении протекторных резин белой сажей (БС) удастся понизить сопротивление качению, улучшить сцепление с мокрой дорогой при сохранении уровня износостойкости и снизить расход топлива на 5-7 %. Однако недостатком БС (ОКН), как наполнителя, является плохое термодинамическое сродство к каучукам общего назначения из-за того, что частицы ОКН обладают высокой поверхностной энергией и являются гидрофильными (в отличие от гидрофобности эластомера) (рисунок 15). Если энергия поверхности технического углерода определяется дисперсионной составляющей, то в случае белой сажи главной является полярная составляющая. Количество полярных силанольных групп составляет от 8 до 9 на 1 нм поверхности, т.е. поверхность белой сажи практически полностью покрыта гидроксильными (ОН-) группами.

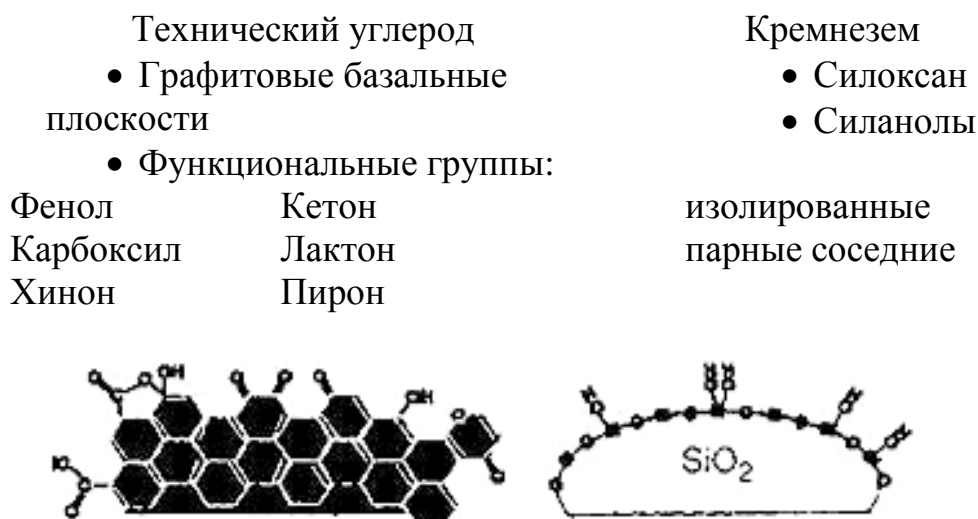


Рисунок 15 – Структура и поверхность частиц техуглерода и белой сажи

Водородные связи между поверхностными силанольными группами в агломератах ОКН намного прочнее, чем взаимодействие между полярными силанольными группами наполнителя и неполярными макромолекулами углеводородных каучуков. Это создает значительные трудности при смешении ОКН с каучуковой составляющей резиновой смеси (р/с) и отрицательно влияет на технологию получения шин и на их физико-механические характеристики. Данный недостаток устраняется изменением режимов на стадии приготовления резиновой композиции, путем введения в р/с сочетающих агентов, наиболее известными из которых является продукт Si-69 – бис-3-(триэтоксисилилпропил) тетрасульфид, разработанный фирмой «Дегусс» еще в 1971 году. Наряду с этим, другим приемом является повышение сродства каучуков к ОКН (и функционализированному ТУ), путем введения полярных групп в структуру эластомеров. Наибо-

лее распространенные подходы модификации РБСК представлены на рисунке 16.

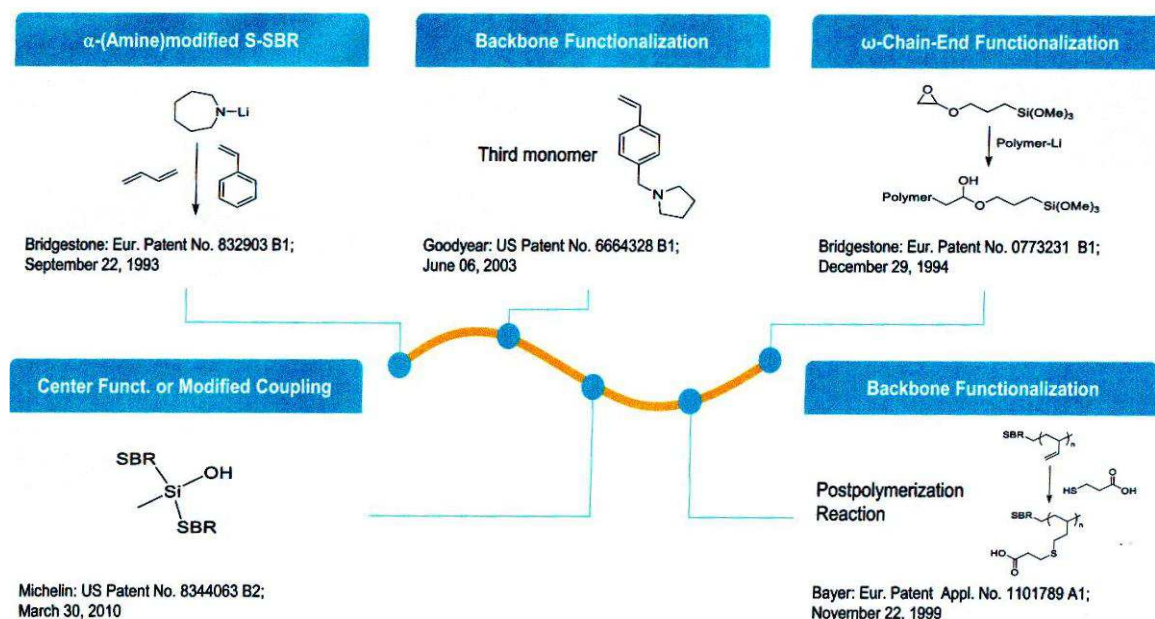


Рисунок 16 – Возможные приемы модификации РБСК

В том числе, некоторые виды функционализации эластомера могут достигаться за счет проведения постполимеризационных химических реакций. Однако, такая модификация (например, введение эпоксигрупп) полимеров является наименее экономически эффективным процессом и требует применения различных, зачастую агрессивных реагентов, приводящих к существенной деструкции, сшивке либо другим побочным процессам, происходящим с макромолекулами СК и приводящим к ухудшению потребительских свойств, как самого эластомера, так и резин на его основе. (И практически требует значительной модернизации действующей технологии получения СК, включая строительства дополнительных стадий).

Другим способом получения модифицированных каучуков, отличающихся повышенным сродством с ОКН и ТУ, является сополимеризация неполярных мономеров, например, бутадиена, изопрена, стирола и т. д., с мономерами, имеющими в своем составе полярные, функциональные группы.

Ещё одним, довольно простым и весьма распространенным на текущий момент, способом является применение концевых модификаторов, также способствующих увеличению термодинамического сродства полимера к ОКН, за счёт ввода полярных функциональных групп по концам макромолекул полимера после завершения процесса полимеризации. Подходом, также имеющим практическую ценность, является использование для полимеризации анионных (литий-, натрий-органических и др.) инициаторов, содержащих функциональные группы. Полярные группы в полимере, вошедшие в него вместе с молекулами инициатора, также способны улуч-

шать целевые свойства каучуков, а также не препятствуют дополнительной концевой постполимеризационной модификации – разветвлению и/или функционализации.

Цель, которую удалось достичь за счет функционализирования концов цепей СК, – это образование устойчивых связей между концевыми функциональными группами полимера и активными центрами на поверхности частиц наполнителей, также за счет улучшения распределения наполнителя в эластомерной матрице.

Характер взаимодействия различных функциональных групп с поверхностью наполнителей в первую очередь зависит от типа наполнителя: осажденного кремнекислотного наполнителя (ОКН) или технического углерода (ТУ), имеющего различные органические группы на поверхности. Так, в ТУ присутствуют хиноидные, гидроксильные, эфирные, карбоксильные, кетоновые группы, а на поверхности ОКН имеются силоксановые и силанольные группы. Таким образом, поверхность наполнителей преимущественно содержит кислородсодержащие группы, которые способны эффективно взаимодействовать с группами функционализированных полимеров такими как amino-, thio-, epoxy-, carboxy groups, соединениями кремния, содержащими азот и др. Однако, для достижения максимального эффекта по конечному результату, природа ФА является одним из решающих факторов, который должен учитываться при подборе СК и типа наполнителя (рисунок 17).

Помимо учета взаимодействия ФА с наполнителем, при выборе функционализирующего агента в полимере следует учитывать и механизм взаимодействия функциональных групп с «живым» полимерными цепями, который должен быть максимально энергетически выгодным.

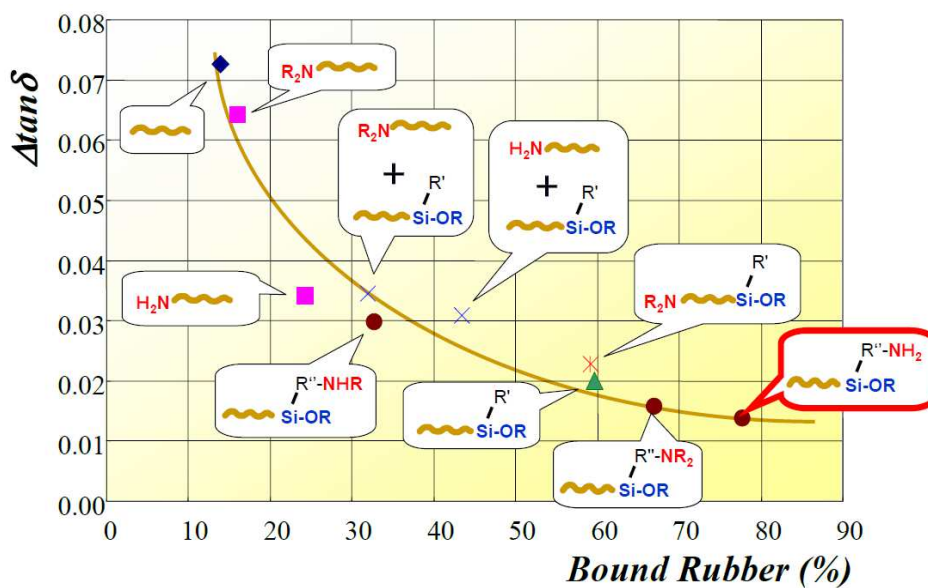


Рисунок 17 – Влияние природы ФА на свойства РБСК

Еще одним требованием, которое предъявляется к модифицирующему агенту – это его технологичность. Желательно, чтобы функционализирующий модификатор был растворим в алифатических растворителях, имел быстрое время взаимодействия с цепями полимера (не более 30 минут), а температурный режим взаимодействия модификатора с полимеризатом не должен превышать допустимые пределы полимеризации (не выше 80-100 °С). Также функционализирующий агент не должен иметь высокую температуру кипения и преимущественно должен находиться в жидком агрегатном состоянии, для экономии затрат на производство СК.

Но не все ФА могут давать ожидаемый эффект, так как конечные свойства полимера зависят от химической структуры модификатора. В его составе должна присутствовать электрофильная функциональная группа, именно для селективного взаимодействия модификатора с карбанионом. Также, ввиду химических свойств литийорганических соединений, в структуре агента не должны присутствовать подвижные атомы водорода, так как в ходе реакции произойдет обрыв цепи, мелаллирование модификатора и, как следствие, отсутствие функциональной группы на конце полимера по реакции:



где: P – полимерная цепь, R – органический заместитель.

Известно, что для осуществления ряда реакций в тонком органическом синтезе, используют приемы временного блокирования определенных функциональных групп, участие которых в данной реакции не желательно. Предлагается использование такого приема и в процессе модификации «живой» цепи СК. В качестве защитных групп для блокирования первичной аминогруппы применяют защиты ацильного, уретанового и триалкилсилильного типа. Но практическая реализация такого подхода требует модернизации и/или строительства дополнительных стадий при производстве СК, что повышает значительно себестоимость готовой продукции.

Функционализированные полимеры могут быть также получены при использовании модифицированных инициаторов (например, известный 3-(т-бутилдиметилсилокси)-1-пропиллитий) и/или, так называемого прекурсора инициатора, который получают методом прямого взаимодействия н-Бл (как правило, в шихте) с аминами (дитиаланы) и другими соединениями. Применимость таких способов пока ограничена, из-за отсутствия, вернее, ограниченной доступности (высокая стоимость, малые объемы производства, требования к сохранению активности в длительный промежуток времени и др.) инициаторов, требованиям к защитным группам и из-за высокой реакционной способности карбаниона по отношению к большому количеству полярных функциональных групп. Но активные исследования в этом направлении ведутся и, в сочетании с концевой модификацией (включая и олигомерными модификаторами – функционализированные полиэфирными и эпоксигруппами олигосилоксаны, стиролакрилатные оли-

гомеры и т.п.) это может привести к разработке, как промышленных способов, так и новых марок СК.

Еще одним из способов получения функционализированных по длине цепи эластомеров (и также это относится больше к синтезу РБСК) является применение при (со)полимеризации третьего специального мономера (спецмономера), содержащего одну или несколько функциональных групп (например, винилдифенилфосфин, бис(диметиламино)винилсилан, N-винилимидазол либо N-винилбензимидазол и др.).

Данная задача весьма сложная в силу необходимости соблюдать специфические требования:

- спецмономер должен сополимеризоваться с диеном (а в случае РБСК и стиролом) в типичных условиях анионной полимеризации при температурах 20-100 °С за время 2-3 часа при полной (близкой к 100 %) конверсии и, при этом, введение спецмономера не должно отрицательно влиять на свойства полимера (в частности, микроструктуру и др.);

- спецмономер должен обладать хорошей растворимостью в тех же углеводородных растворителях, что применяются при основном процессе;

- в структуре спецмономера должна быть, по меньшей мере, одна полярная функциональная группа, которая должна быть устойчива в вышеперечисленных условиях анионной полимеризации.

И, конечно, производство спецмономеров либо уже существует и продукт(ы) доступен в требуемых количествах (от несколько десятков до сотен тонн в год), либо разрабатываемая технология его получения должна легко быть размещена на промплощадке предприятия СК (хотя и не обязательно, но желательно). При этом, и стоимость спецмономера не должна существенно влиять на себестоимость конечного СК. Несмотря на такие ограничения, исследования ведутся достаточно активно, на что указывает рост числа опубликованных патентов (рисунок 18).

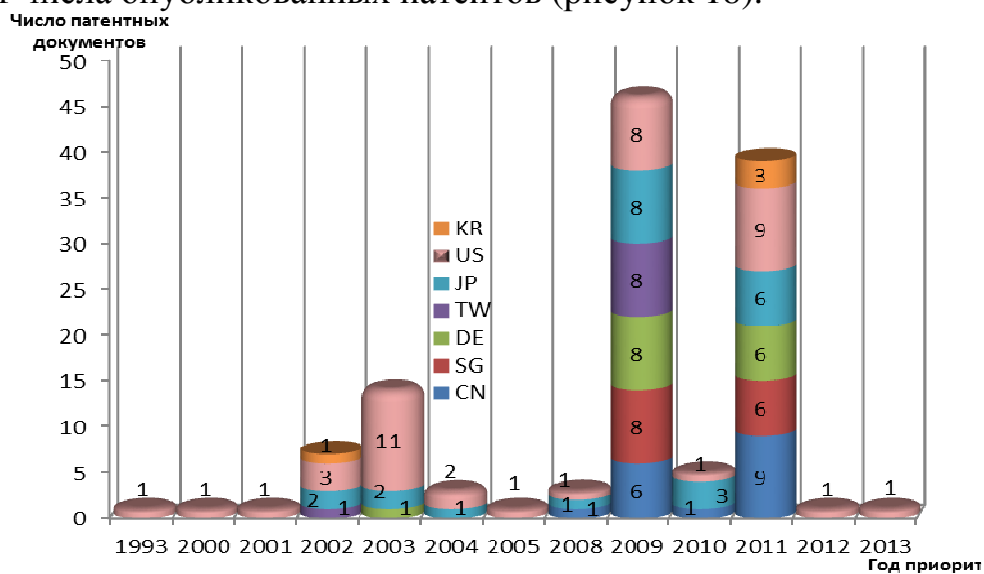


Рисунок 18 – Динамика патентования изобретений в области синтеза РБСК с введением третьего сомономера

В течение последних пятнадцати лет прогресс получения функционализированных СК (РБСК) методом анионной (со)полимеризации привел к появлению большого количества и выпускаемых промышленных марок каучуков. Несмотря на то, что каждая специфическая реакция функционализации должна была разработана и оптимизирована почти для каждой различной функциональной группы, с учетом ввода по длине цепи и/или концевой модификации. Сложности путей синтеза, необходимости разработки методов для характеристики продуктов реакции, т.е. как эластомера, так и побочных, не останавливают работы в области методов функционализации и получения новых продуктов и остаются актуальным направлением научной и практической деятельности. Есть уже большой набор данных, которые позволяют утверждать о преимуществе наличия ФГ по двум концам полимерной цепи по сравнению с одним, но остается пока дискуссионным вопрос о необходимости одновременной функционализации и по длине цепи.

В ряде работ уверены, что при увеличении количества функциональных групп (несмотря на то, что чрезвычайно сложно ввести определенное количество функциональных групп, и, даже, несмотря на большое количество реализованных примеров), улучшается распределение неорганического наполнителя (ОКН в сочетании с ТУ) и тем самым достигаются лучшие показатели и конечных изделий – протекторных резин. Таким образом, в настоящее время, разрабатываются различные типы подходов для получения нового мультифункционального эластомера, который должен содержать определенные возможности образования химических связей с наполнителями (вероятно, 6-10, но не более 20 на одну полимерную цепь) (рисунок 19).

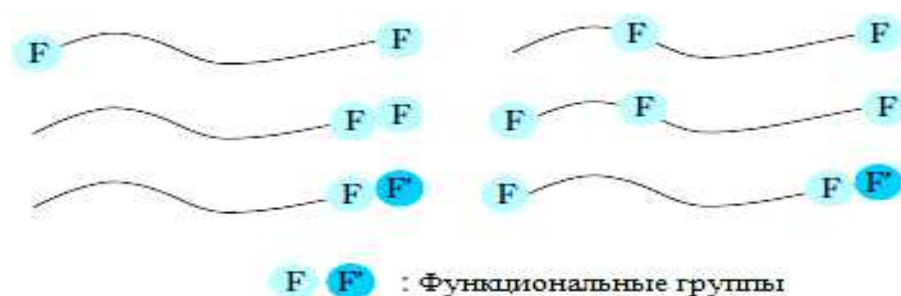


Рисунок 19 – условные полимерные цепи с функциональными группами

Однако, в любом случае считается, что максимальная реализация потенциала активных составляющих резиновой смеси – наполнителей (и, особенно, ОКН) и каучука достигается только при высоких уровнях гомогенности их распределении и формирования определенной структуры эластомер – наполнитель, как за счет высокой степени диспергирования наполнителя в смеси, так и наличием физико-химического взаимодействия на границе раздела наполнитель – эластомер. В промышленных условиях

достижение необходимых уровней гомогенности (диспергирования) любых типов высокоактивных наполнителей, даже при использовании наиболее современных многостадийных приемов и оборудования, технологически чрезвычайно затруднено и требует значительных затрат. Так, при производстве протекторных резиновых смесей для легковых радиальных шин на процесс изготовления этих смесей расходуется до 50 – 60 % электроэнергии, охлаждающей воды и сжатого воздуха от их суммарного количества, затрачиваемого во всей многоэтапной технологии производства таких шин – от складирования ингредиентов до инспекции качества шин. Кроме того, требуются большие как капитальные, так и эксплуатационные затраты на межстадийное складирование и хранение маточных резиновых смесей, их внутрицеховое транспортирование, изолирование антиадгезионными составами.

Поэтому появилось много сообщений о разработке технологий, направленных на модифицирование СК методом жидкофазного наполнения. Следует отметить получение следующих типов продукции, часть которых освоена промышленностью достаточно давно:

- маслonaполненные каучуки;
- СК, наполненные маслом и техническим углеродом в разных выпускных формах: кипы, «ломкие» кипы, крошка, гранулы, тонкодисперсные порошки; композиты на основе смесей каучуков, смесей каучуков и пластиков (ТЭП, СКН/ПВХ, цис-ПБ/синдиотактический ПБ, СКИ/1,2ПБ...);
- композиты с кремнекислотными наполнителями и каплинг-агентами на основе каучуков эмульсионной и растворной полимеризации;
- композиты с кремнекислотными наполнителями, синтезируемые методом «insitu»;
- физически модифицированные каучуки – коллоидными кластерами и белково-липидными комплексами;
- композиты с наноразмерными и органоглинами;
- композиты с биополимерными наполнителями;
- ультрадисперсные вулканизованные композиты на основе каучуков эмульсионной полимеризации (для модификации пластмасс и других областей применения).

Следует понимать, что производство продуктов методом жидкофазного совмещения может быть встроено в действующие стадии и/или являться новой составной частью производства каучуков. В том числе, эта технология должна включать:

1. Приготовление устойчивых дисперсий наполнителей в водной фазе (для каучуков эмульсионной полимеризации) или в углеводородном растворителе (для каучуков растворной полимеризации);

2. Приготовление эмульсий или растворов других ингредиентов резиновых смесей, таких как пластификаторы, мягчители, антиоксиданты и др., входящих в состав конечной композиции;

3. Подготовка соответствующих эмульсий или растворов каучуков;

4. Совмещение дисперсий наполнителя, эмульсий или растворов других ингредиентов с соответствующими эмульсиями или растворами каучуков;

5. Выделение, отмывка, сушка готового продукта с последующим приданием той или иной выпускной формы и упаковки.

При производстве дисперсий наполнителей различают:

- проведение процесса в водной или углеводородной фазе;
- приготовление дисперсий без применения или с применением соответствующих диспергаторов, например, ПАВ, гидрофобизирующих поверхность гидрофильных наполнителей при применении углеводородных растворителей;

- непрерывные или периодические процессы.

Концентрация дисперсий наполнителей, так же может варьироваться, как правило, в диапазоне 5-20 масс. %.

При подготовке соответствующих эмульсий или растворов СК в основном используются эмульсии или растворы каучуков после завершения стадии полимеризации на заводах производителей каучуков. При необходимости они могут подвергаться разбавлению. На этой стадии процесса так же возможно совмещение растворов или эмульсий различных эластомеров в заданных пропорциях, например растворов СКИ-3(5) и 1,2 ПБ, СКИ-3(5) и 3,4-ПИ, СКД с СПБ-1,2 и других пар каучуков, включая латекс НК, для расширения потребительских свойств композиций. Заключительные операции – «выделение, отмывка, сушка и упаковка» проводятся по принятой на производстве СК технологии или с использованием другого специального оборудования, например, при выпуске в порошкообразной форме. Следует отметить, что сушка получаемой композиции происходит значительно быстрее, чем каучуков, благодаря большей их теплопроводности и пористости.

Приготовление дисперсий наполнителей и их совмещение с эмульсиями или растворами каучуков проводятся с использованием высокоскоростных смесителей, коллоидных мельниц, специальных гомогенизаторов высокого давления, ультразвуковых гомогенизаторов и других видов оборудования, обеспечивающих необходимую стабильность дисперсии и степень диспергирования наполнителей на всех стадиях такого производства. Лидерство в реализации промышленных технологий получения композиций методом жидкофазного совмещения принадлежало «Хюльс» и «РКУ» (Марль, Германия). В последние годы большой объем работ в этой области проводят: «Кэбот Корп.» (США) – мировой лидер по производству техни-

ческого углерода; «Бриджстоун Корп.» (Япония) и «Гудьир» (США) – крупнейшие мировые производители шин. Следует отметить, что и в СССР в этой области в 1960-1980 г.г. был выполнен значительный объем научно-исследовательских и опытно-промышленных работ.

Разрабатываются не только составы композиций, но и технологические приемы физической (или чаще, физико-химической) модификации каучуков путем жидкофазного смешения с другими различными активными наполнителями (кроме БС и ТУ), такими как различные наноглины и фуллерены. (Необходимо отметить, что попытки введения разных добавок на стадии выделения каучуков (например, лигнина и т.п.) проводили с 1970-х годов 20-го века). Активно ведутся работы в направлении применения функционализированных олигомерных модификаторов для получения специальных марок СК (РБСК, цис-1,4-полидиенов). В последнее время, в связи с развитием нанотехнологий, повысился интерес к модификации полимеров наноразмерными добавками, в т.ч. и нетрадиционными наполнителями, выполняющих и активную роль, что обеспечивает замену традиционных компонентов и повышение эксплуатационных характеристик резин. В частности, разрабатываются способы получения полимерных композитов, содержащих в качестве наполнителей различные неорганические наноматериалы, такие как слоистые силикаты, углеродные нанотрубки, наноалмазы детонационного синтеза. Это связано с тем, что свойства таких композитов сильно отличаются от свойств составляющих их фаз и определяются свойствами наночастиц наполнителя, образуемых ими в полимерной матрице структур, и межфазным взаимодействием на границе «полимер-наполнитель». Метод жидкофазного наполнения позволяет добиться наилучшего распределения наполнителя в матрице полимера и, в случае проведения процесса с «живыми» полимерными цепями, обеспечивает возможность получения разветвления макромолекул полимера. Это особенно характерно для олигомерных модификаторов и фуллеренов. Считают, что преимуществом композитов с наноапполнителями является и то, что совсем небольшие количества такой добавки (от менее 1 до 10 % масс.) приводят к улучшению эксплуатационных свойств полимера без ухудшения других ключевых характеристик. При этом наноматериал может использоваться и как индивидуальный наполнитель, и как вторичный, в дополнение к основному.

Проведены апробации в качестве перспективного вещества углеродной наноструктуры – фуллеренов, молекулы которых обладают экстраординарным набором химических и физических свойств. (Фуллерены – это молекулярные соединения, отнесенные к классу аллотропных форм углерода, и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода). Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллерен (C_{60}). Его сферическая молекула состоит из 60 атомов, которые

образуют усечённый икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями и являются трехмерными аналогами ароматических структур. Такое особое строение и определяет повышенную химическую активность фуллеренов по отношению и к различным типам СК. Фуллерены синтезируют искусственно, также некоторое их количество содержится в шунгите, фульгурите, морском воздухе. Модификация каучуков фуллеренами позволяет получать композиции не только с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, но и повышает их термостойкость. Фуллерен выступает в качестве разветвляющего агента, и к его молекуле может присоединяться до 6 и даже больше полимерных цепей.

Из сообщений ряда мировых компаний («KumhoPetrochemicalCo.», «NipponZeonCoLtd», «YokohamaRubberCo.Ltd.», «JSR Corporation», «BridgestoneCorporation», «Michelin», «ChiMeiCorporation»), ведущих активные разработки в области синтеза модифицированных диеновых эластомеров, можно предполагать, что в качестве функциональных полимерных (олигомерных) соединений наиболее предпочтительно использовать полиорганические силоксаны или полиэферы. Отдельные представители могут выполнять также двойную роль – функционализации и разветвления макромолекул.

Результаты проведённых сравнительных испытаний типовых шинных резинах на основе SBR1500 и НК, усиленных системой «кремнекислотный наполнитель – каплинг-агент (TESPT)» (контрольные резины) и полимерными наполнителями (опытные резины) при равном объёмном содержании наполнителей в контрольных и опытных резинах показывают, что полимерные наполнители в сочетании с каплинг-агентами – в значительно меньших концентрациях, чем в контрольных резинах обеспечивают не только эффективное усиление резин на основе БСК и НК, но и имеют существенное преимущество перед контрольными резинами по упругим и гистерезисным свойствам. Меньшая плотность полимерных соединений по сравнению с традиционными усиливающими наполнителями открывает возможности в широких пределах варьировать содержание данного олигомера без значительного изменения плотности полимерного композита. Полимерные (олигомерные) наполнители в сочетании с жидкофазной технологией производства «мастербеч» на их основе значительно упрощают технологические процессы производства резиновых смесей и, в целом, открываются новые возможности улучшения и расширения комплекса потребительских свойств каучуков (что также интересно и для СК эмульсионной полимеризации).

Придание наполненным эластомерным композитам порошкообразной формы открывает дополнительные возможности в повышении эффективности технологических процессов производства и качества резиновых смесей. Повышается технический уровень процессов приема, хранения и до-

зирования материалов, сокращаются энергозатраты при производстве резиновых смесей на их основе в резиносмесителях периодического действия. Появляется возможность применения для производства резиновых смесей резиносмесителей непрерывного действия, расширяются области применения «мастербеч», в том числе для модификации пластмасс и др.

Все многочисленные выше представленные и другие способы синтеза каучуковой составляющей протекторных резиновых смесей, в том числе направлены и на получение всепогодных шин.

И, соответственно, от эластомерной составляющей требуется набор свойств, которые разнонаправлено взаимоувязаны. Предложены различные решения и среди них можно выделить и относящиеся к технологии синтеза эластомера. Это использование (со)полимерного каучука, имеющего различия в макро – и микроструктуре по длине цепи – $T_{\text{стекл.}}$; поиск новых функциональных агентов и путей их введения в каучук; комбинация различных каучуков по $T_{\text{стекл.}}$.

Конечно, представленные выше современные технологии получения и типы эластомеров, постоянно расширяются и, несомненно, будут внедряться на практике.

8 НЕКОТОРЫЕ ПУТИ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СК НОВЫХ ТИПОВ И МАРОК

Известно, что рост среднемассовой ММ немодифицированного РБСК в два раза (от 200 до 400 тыс.), приводит к значительному снижению истираемости более чем на 40 % резиновых смесей, наполненных техническим углеродом (с близкими значениями степени диспергирования) наряду, конечно, с ростом на ~50 % вязкости по Муни. Высокомолекулярный РБСК способен обеспечивать резинам также более низкий уровень гистерезисных потерь при 60 °С. Полученные эффекты достигаются благодаря формированию более однородной вулканизационной сетки в резинах на основе высокомолекулярных каучуков и снижению доли неактивных концевых фрагментов молекулярных цепей. Существует значительный резерв повышения совокупности потребительских свойств эластомеров за счет получения даже немодифицированных марок РБСК, но обладающих ММ с высокими и сверхвысокими значениями (по сравнению со стандартными показателями). При получении таких марок и, особенно, непрерывным способом приходится снижать начальную концентрацию мономеров в шихте по причинам указанным выше.

На современном уровне требуется создание математических моделей многомерной динамической системы технологического процесса получения растворных эластомеров на основе кинетических параметров и механизма реакций для каждого анионного инициатора. Это позволит найти теоретические значения оптимальных параметров стадии (со)полимеризации и тем самым увидеть реальные факторы управления основными свойствами каучуков. Такие работы проводились ранее и целесообразно продолжать и на современном уровне.

На рисунке 20 представлена принципиальная технологическая схема как еще один из возможных вариантов решения вышеуказанных проблем.

Во-первых, для сохранения начальной концентрации мономеров в растворителе при получении РБСК с повышенной ММ или для её увеличения до 20 масс.% и более (в случае получения эластомера стандартной ММ) могут быть установлены после каждого реактора насосы специальной конструкции, способные перекачивать высоковязкую углеводородную среду без значительного повышения давления. Во-вторых, возможно использование в качестве растворителя смесь углеводородов – алифатического ряда (гексан, нефрас и т.п.) с легкокипящими, например, бутиленами. Наличие в составе 50-60 масс.% бутенов позволяет снизить резко динамическую вязкость без изменения параметров процесса и характеристик каучука. После реакторов может быть установлен отдельный узел повышения концентрации полимеризата («предконцентрирование»). При этом для стабилизации свойств предварительно в полимеризат вводится только антиоксидант.

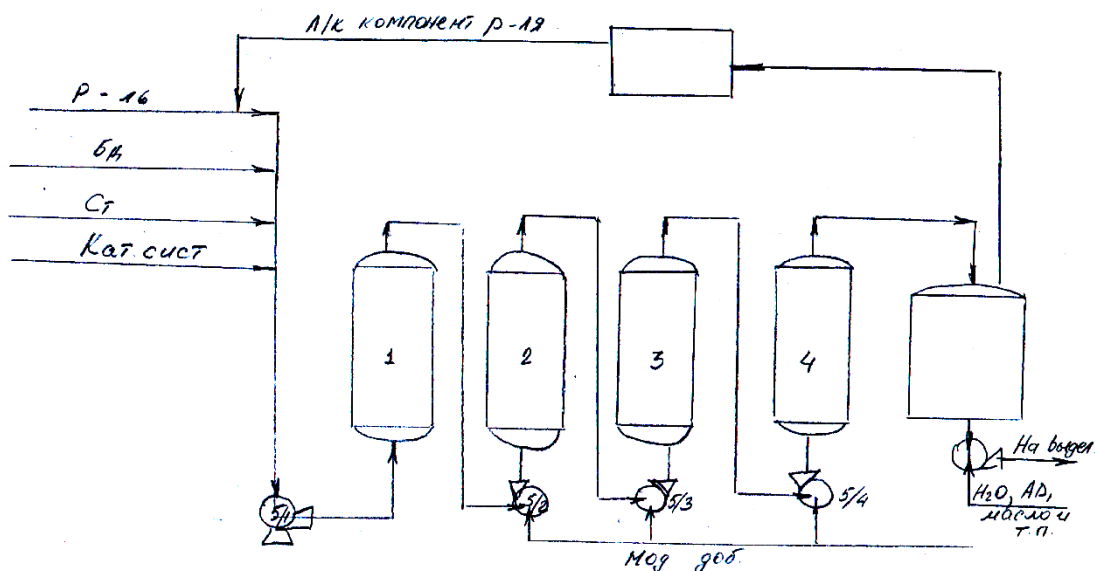


Рисунок 20 – Принципиальная технологическая схема получения растворного каучука с высокой и сверхвысокой ММ и начальной концентрацией мономеров

Отогнанная легкокипящая часть растворителя (т.е. бутилены) не подвергается традиционной подготовке (азеотропной осушке и ректификации), а готовится путем очистки над осушителями (а может быть и без них) с последующей подачей на полимеризацию (приготовление шихты). В концентрированный раствор, поступающий из аппарата (его конструкция может быть разная) на «всас» насоса, подается стоппер – вода, что резко снижает динамическую вязкость и обеспечивает его дальнейшую транспортировку на дегазацию. Такая технология обеспечит не только возможность получения разных марок РБСК, но и позволит значительно снизить энергозатраты на единицу готовой продукции. Конечно, для получения марок с высокой ММ могут применяться и сшивающие (разветвляющие) агенты, а сочетание сверхвысокомолекулярных макромолекул линейного строения с разветвленными даст также снижение динамической вязкости полимеризата. Для их ввода целесообразно установка специальных перемешивающих устройств в трубопроводах (реакторах), как и на вводе катализаторов, сомомера, в том числе, и перед перекачивающими насосами.

Другим вариантом получения РБСК по непрерывной технологии, имеющего комбинацию макромолекул с высокой (и даже сверхвысокой ММ) линейного строения и разветвленного, а также в сочетании с линейными функционализированными полимерными цепями (с другой, меньшей или «исходной» ММ) является схема, представленная на рисунке 21.

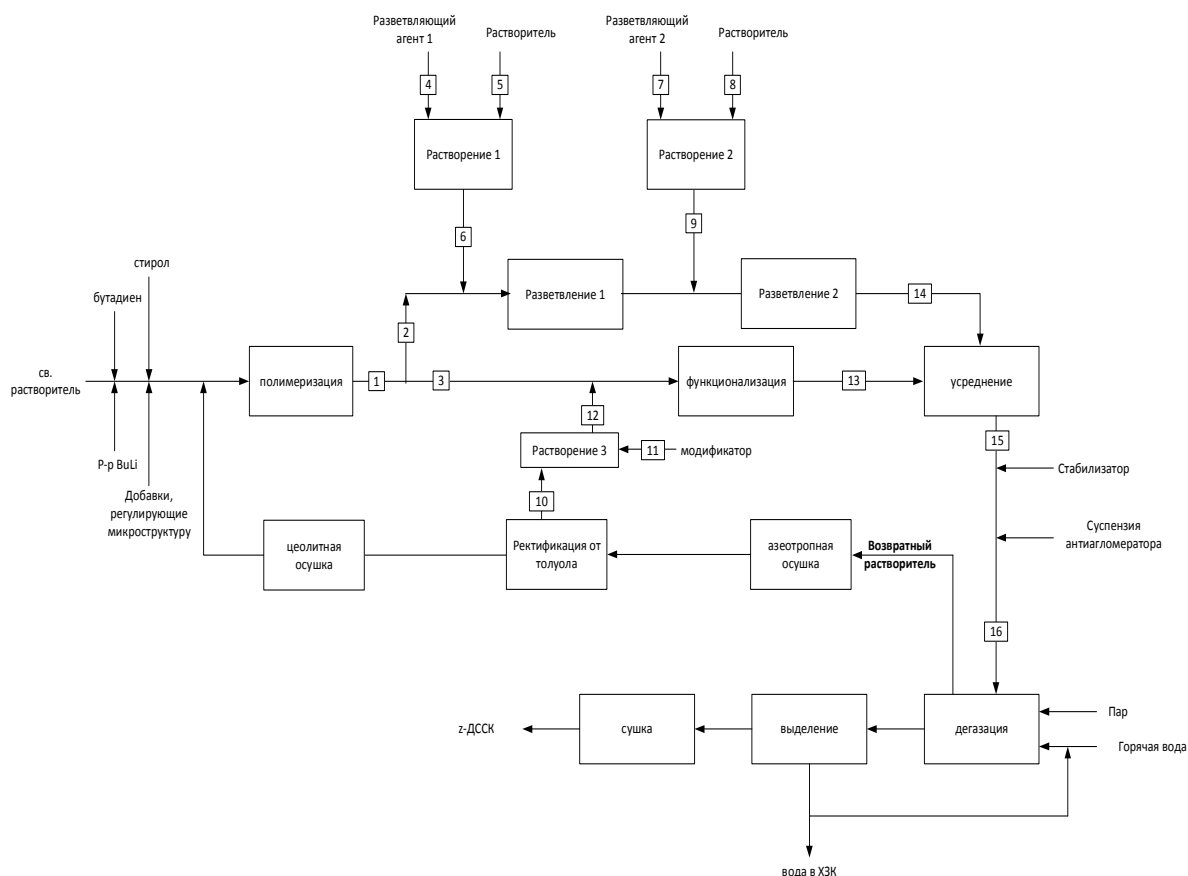


Рисунок 21 – Принципиальная непрерывная технология получения модифицированного РБСК с различными ММХ

В случае применения в качестве инициатора бифункционализованного соединения лития (как показано выше) может быть реализована технология на действующем производстве при небольшой модернизации, но при этом могут быть получены сополимеры с ФГ по двум концам и, возможно, середине макроцепи (рисунке 22).

Для придания хорошей перерабатываемости и получения улучшенного баланса, например, характеристик движения по мокрому и заснеженному дорожному полотну используют сочетание высоко- и низкомолекулярных эластомеров. Последние могут получаться отдельно и далее вводится в виде каучуковой составляющей в протекторные резины или другими способами - путем (со)полимеризации по отдельной схеме с последующим смешением с высокомолекулярным эластомером. При этом, возможно получение марок РБСК и модифицированных (разветвленных, функционализированных и т.п.), что дает определенный положительный эффект в достижении улучшенных УГС.

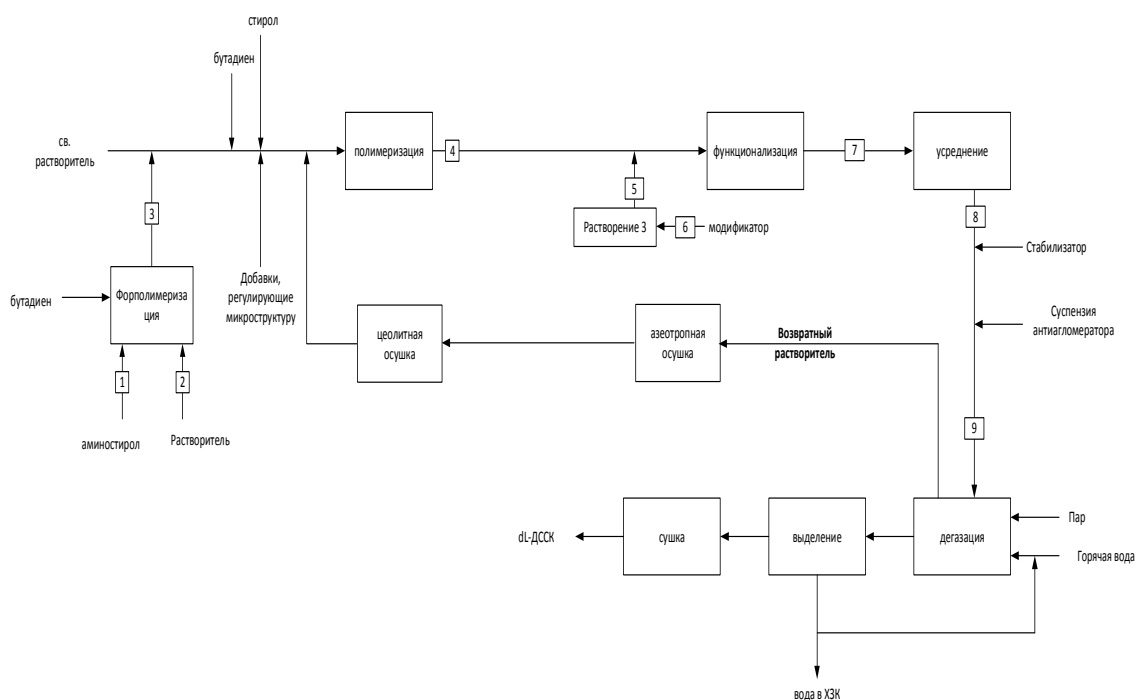


Рисунок 22 – Непрерывная технологическая схема получения модифицированного РБСК под действием дилитиевого инициатора

Для упрощения производства такой смеси предложено получение в одном реакторе (“оперот”) низкомолекулярного и более высокомолекулярного, возможно и функционализированных полимеров. Для этого проводят полимеризацию бутадиена в гексане с ЭДС – бис(оксаланил)пропаном при 50 °С под действием н-бутиллития в течение одного часа, после этого добавляют вторичный амин, например, пиперидин. В результате этого происходит обрыв «живой» цепи и образование амида лития который инициирует образование новой «живой» цепи. Полимеризацию продолжают при 50 °С в течение 1 часа. В дальнейшем проводят либо стопперирование и последующее выделение продукта или терминальную (концевую) функционализацию различными агентами, например, N-метилпирролидоном, бутилальдегидомпиперидингидразона и т.п. Результатом является получение смеси двух полибутадиенов с разными молекулярными массами. Считают, что оптимальные пределы по ММ для низкомолекулярной составляющей должны быть в диапазоне приблизительно от 20000 до 100000. Вторичными аминами могут быть: пирролидин, пиперидин, гексаметиленмин, 4-(1-пирролидинил)пиперидин, 4-пиперидинопиперидин, 4,4'-триметилендипиперидин, 1-изопропилпиперазин, 1-(3-метоксифенил)пиперазин, 1-[2-(диметиламино)этил]пиперазин, 1-[3-(диметиламино)пропил]пиперазин, тиоморфолин и их смеси. Такой продукт эффективен в составе резин с наполнителем ТУ, а в составе резиновых смесей с ОКН не применялся.

Интересные результаты приведены в работах, в которой представлены результаты синтеза разветвленного РБСК. При этом различная степень

разветвления и соответственно ММ достигалась за счет проведения радикального пост-полимеризационного процесса (рисунок 23).

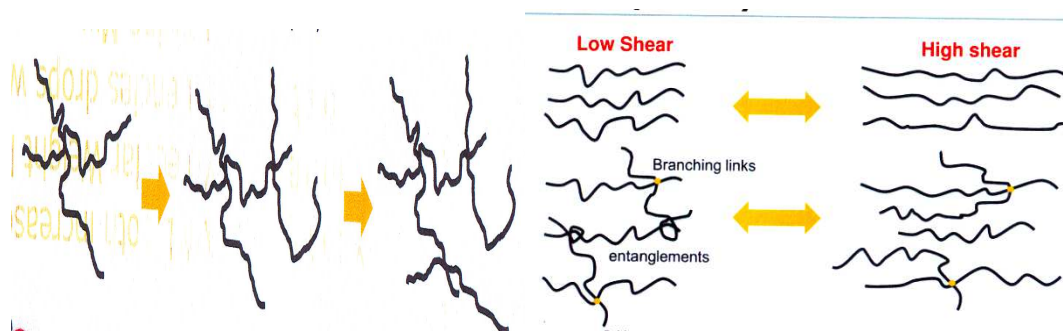


Рисунок 23 – Варианты макроструктуры сополимерных цепей РБСК, полученных радикальной пост-полимеризацией

Сополимеризация инициировалась н-БЛ с ЭДС, а детали последующей модификации не раскрываются. Полученные опытные маслонаполненные образцы имели высокую ММ (рисунок 24), содержание стирола около 35 % и 1,2-звеньев не более 45 %.

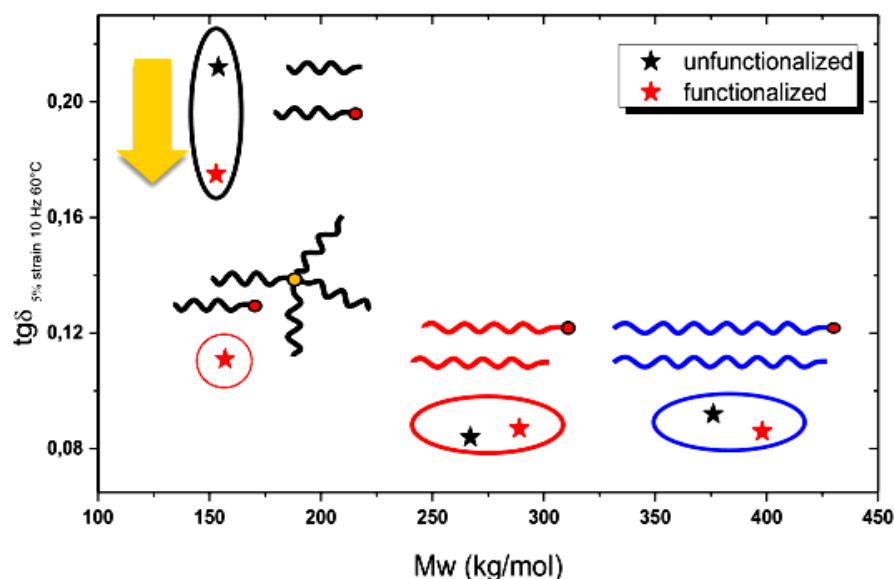


Рисунок 24 – Влияние ММХ и модификации РБСК на показатель $\text{tg} \delta$ при 60 °C

Из результатов многочисленных экспериментов сделан вывод о возможном синтезе разветвленного РБСК не содержащего ФГ, который обладает хорошим комплексом упруго-гистерезисных свойств при отличной перерабатываемости.

Хотелось бы отметить, что такие макроструктуры и другие изменения ММХ РБСК, могут быть получены и анионной техникой. Например, при использовании в качестве основного инициатора дилитиевого органического соединения и разветвляющего агента – ДВБ и других. Некоторые варианты возможных структур были получены для 1,2-полибутадиена, хотя продолжение развития этого направления не было осуществлено авторами.

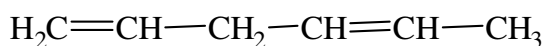
Наряду с перспективностью применения модифицированного 1,2-ПБ, который в целом является заменой таких же марок РБСК, в этой же работе сделана оценка возможности замены полибутадиена с высоким содержанием цис-1,4-структур на «литиевый» функционализированный полибутадиен со средним содержанием (около 38 %) цис-1,4-звеньев.

9 ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

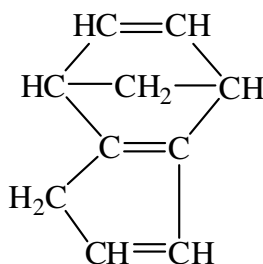
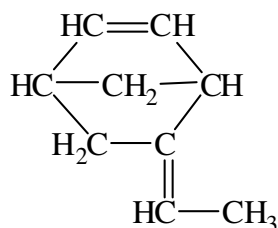
Благодаря хорошим физическим и химическим свойствам, этилен-пропиленовые каучуки (ЭПК) нашли широкое применение для изготовления многих видов изделий резинотехнической, шинной и кабельной промышленности. Они обладают уникальной озоно- и атмосферостойкостью, хорошей устойчивостью к действию многих химических веществ, высокими показателями диэлектрических свойств и, наконец, высокой устойчивостью к термическим воздействиям. К этому следует добавить, что ЭПК изготавливаются из доступных исходных мономеров, обладают низкой плотностью и поэтому их производство экономически выгодно.

Название "этилен-пропиленовые каучуки" объединяет, собственно, каучуки двух типов: сополимеры этилена с пропиленом и тройные сополимеры этилена, пропилена и алифатических или циклических диенов с несопряженными двойными связями. Выпускаемые отечественной промышленностью этилен-пропиленовые сополимеры носят название СКЭП, а тройные – СКЭПТ (международные обозначение – ЕРМ и ЕРDM).

В качестве третьего мономера применяют 1,4-гексадиен, дициклопентадиен, этилденнорборнен и др., благодаря чему СКЭПТ способен вулканизоваться серой, в отличие от СКЭП, который вулканизуют пероксидами.



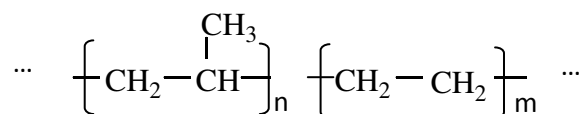
1,4 гексадиен (ГД)



Этилиденнорборнен (ЕНБ)

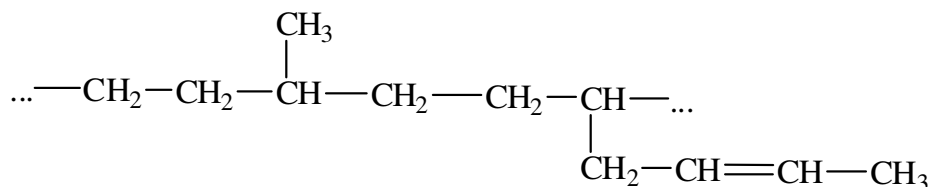
Дициклопентадиен (ДЦП)

Сополимеры образует линейные цепочки:



В молекуле сополимера не наблюдается регулярного чередования этиленовых и пропиленовых групп; образование блоков из этиленовых групп может вызвать частичную кристаллизацию, отрицательно влияющую на эластические свойства полимера, а образование блоков из пропиленовых групп ухудшает механические и эластические свойства вулканизатов.

Тройные сополимеры (тер-полимеры) имеют строение:



В тройном сополимере основная цепь ненасыщенна. Двойные связи боковых групп должны быть равномерно распределены по длине цепи молекулы. С увеличением содержания непредельности в полимере возрастает скорость вулканизации и прочностные характеристики вулканизатов.

Основные цепи сополимера и терполимера не содержат двойных связей, поэтому этилен-пропиленовые каучуки превосходят другие типы СК по озоно-, свето- и атмосферостойкости; обладают длительной теплостойкостью при температурах до 150 °С и кратковременной при 200 °С; стойки к воздействию окислительных и агрессивных сред. Насыщенность основной цепи придает сополимерам этилена и пропилена повышенную устойчивость ко всем видам старения. Для длительного хранения СКЭП(Т) стабилизируют обычно бесцветными антиоксидантами фенольного типа (0,2-0,5 % от массы каучука), в некоторых случаях применяют окрашивающие антиоксиданты, например фенил-нафтиламин (неозон Д). Главным недостатком СКЭП(Т) является низкая масло- и огнестойкость.

Характеристики каучуков с низким содержанием пропилена

Каучуки с низким содержанием пропилена (20-30 %) характеризуются высокой прочностью невулканизированной смеси, каучуки с высоким его содержанием (45-50 %) - низкой прочностью, но достаточно высокой морозостойкостью. В зависимости от молекулярной массы этилен-пропиленовые каучуки делят на низко-, средне- и высоковязкие; их вязкости по Муни, измеренные при 100°С, 120 °С, 125-200 °С, составляют соответственно 25-60, 60-100 и 100-120 единиц.

Этиленпропиленовые каучуки являются достаточно легким материалом, имеют плотность 850-870 кг/м³. Свойства зависят от содержания и вариации этиленовых звеньев в сополимерных звеньях. Этиленпропиленовый каучук не содержит двойных связей в молекуле, бесцветный, имеет отличную стойкость к воздействию тепла, света, кислорода и озона.

Для насыщенных этилен-пропиленовых каучуков применяется перекисная вулканизация. Каучук этилен-пропилен-диеновый, который содержит частичную ненасыщенность связей, допускает вулканизацию с серой. Он немного меньше устойчив к старению, чем этилен-пропиленовый каучук.

Технология производства СКЭП(Т), ЕРМ, ЕРДМ представлена на рис

СКЭП получают сополимеризацией этилена с пропиленом (и диеном) на катализаторе Циглера-Натта в растворе или избытке полипропилена (рисунке 25).

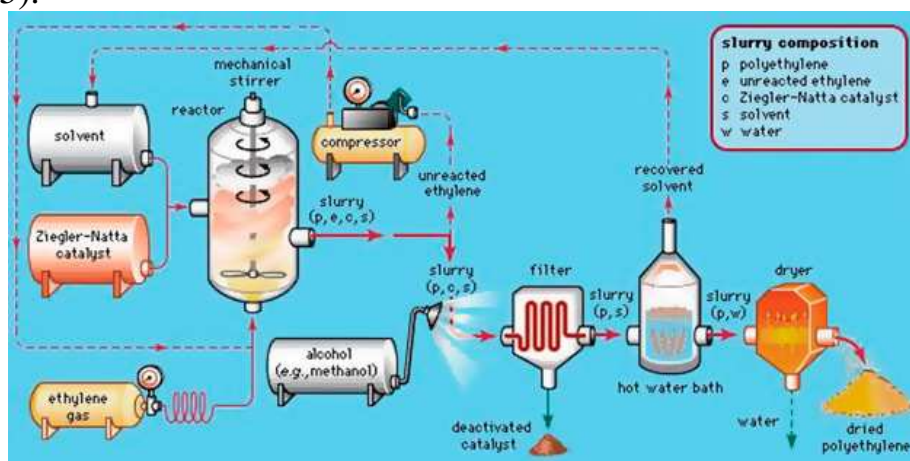


Рисунок 25 – Технология производства СКЭП(Т), ЕРМ, ЕРДМ

Производство исходных материалов синтеза этилен-пропиленового каучука - этилена и пропилена - связано с крекингом нефтяных углеводородов. Исходным сырьем в получении каучуков является сырая нефть, которую разделяют на фракции (углеводороды определенного размера) и далее уже используют в синтезе необходимых мономеров. Мономеры используют для производства синтетических каучуков различными методами полимеризации.

Промышленные способы производства каучуков

Основные промышленные способы производства этилен-пропиленовых каучуков – сополимеризация этилена с пропиленом (и диеном) на катализаторах Циглера-Натты в присутствии тяжелых углеводородных растворителей или в суспензии в жидком пропилене. Основные промышленные катализаторы - системы, содержащие соединения V (VOC13, VC14, триацетилацетонат V) и алюминийалкилы или алюминий-галогеналкилы $[Al(C_2H_5)_2Cl, Al_2(C_2H_5)_3Cl_3]$.

Проведение полимеризации в тяжелых углеводородных растворителях

Полимеризацию в тяжелых углеводородных растворителях- н-гексане, н-гептане или бензине с т. кип. 80-110 °С – проводят при 30 °С в реакторе непрерывного типа с мешалкой и охлаждением или в каскаде из 2-5 реакторов, куда поступают мономеры, очищенные от влаги и полярных растворителей, и катализатор. Во избежание излишнего повышения вязкости смеси сополимеризацию обрывают при получении раствора с концентрацией этилен-пропиленового каучука 8-10 % по массе, для чего добавляют различные спирты. После частичного удаления непрореагировавших мономеров в раствор вводят антиоксиданты и удаляют катализатор промывкой смеси водой, этанолом и соляной кислотой. После отгонки растворителя с парами воды выделяют каучук; иногда выделение из раствора осуществляют путем осаждения этанолом.

Проведение полимеризации мономеров

Полимеризацию мономеров в суспензии в жидком пропилене проводят при температуре от минус 20 °С до плюс 40 °С. Компоненты системы вводят в реактор отдельно в виде растворов в жидком пропилене или бензине; активный каталитический комплекс образуется непосредственно в реакционной зоне. Полученная суспензия каучука в пропилене (25-36 % по массе) поступает на водную дегазацию, а затем обезвоживается в червячно-отжимных прессах.

Низковязкие СКЭП(Т) получают обычно полимеризацией в растворе, высоковязкие - в суспензии. Выпускают этилен-пропиленовые каучуки в виде гранул, резаных узких полос или прессованных кип.

СКЭП(Т) обычно не пластицируют; для получения резиновых смесей необходимой пластичности выбирают каучуки с соответствующей вязкостью. Этилен-пропиленовые каучуки легко смешиваются с ингредиентами в резиносмесителях и на вальцах. Изделия изготавливают методом литья под давлением, каландрованием, экструзией.

Наполненные каучуки

Наряду с ненаполненными этилен-пропиленовыми каучуками выпускают наполненные каучуки; основные наполнители – слабощелочная или нейтральная печная сажа (для темных каучуков), минеральные наполнители, не имеющие кислой реакции (мел, кремнезем, каолин). Тип пластификатора СКЭП(Т) выбирают в зависимости от используемой в дальнейшем вулканизирующей смеси; для сополимеров это главным образом насыщенные минеральные масла, парафины, сложные эфиры, полиалкилбензолы; для терполимеров применяют также вулканизирующие пластификаторы - низкомолекулярный полибутадиен с высоким содержанием винильных звеньев.

СКЭП(Т) вулканизуют при 150-180 °С в течение 10-60 мин. Основные вулканизирующие агенты для сополимера – кумилпероксид, трет-бутилпероксид, некоторые ненасыщенные пероксиды с соагентами (S, триаллилизотиоцианурат и др.), для терполимера – главным образом S с ускорителями вулканизации (каптакс, тетраметилтиурамдисульфид), феноло-формальдегидные смолы. С применением феноло-формальдегидных смол получают резины с высокой озоностойкостью, при использовании пероксидов в сочетании с S и ускорителями вулканизации – резины с высокой стойкостью к агрессивным средам, при применении S и тетраметилтиурамдисульфида – резины с хорошими физико-механическими характеристиками.

Некоторые торговые марки СКЭП(Т), EPM, EPDM

На рынке представлено большое количество производителей, среди которых можно выделить несколько основных:

- Висталон, Vistalon (ExxonMobil, EnjayChemical)
- Нордель, Nordel (Dow Chemical Company)
- Эпкар, Epicar (Goodrich)
- Дютрал, DUTRAL (Montecatini)
- АРТК (ФРГ)
- Келтан, Keltan (Lanxess, ФРГ)
- Эспрен, ESPREN EPDM (Sumitomo Chemical Co.)
- Роялин, Royalene (Chemtura., бывшая Crompton-Uniroyal Chemistry)
- PondGard, PondLiner (Firestone, США)

Этилен-пропиленовые каучуки широко используются в автомобильной и строительной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, герметиков, клеев и присадок к маслам.

В автомобильной промышленности это уплотнители стёкол, бамперы автомобилей, различные прокладки. Всего на каждый автомобиль расходуется примерно 15-30 кг СКЭПТ.

В строительной промышленности СКЭПТ используют в оконных рамах в качестве уплотнителей стёкол, для изоляции фундаментов зданий, в качестве кровельных материалов и тому подобное.

Весьма эффективное направление использования СКЭПТ – олефиновые термоэластопласты, которые получают смешением этилен-пропиленового каучука и полипропилена в шнековых аппаратах примерно в равных соотношениях. Олефиновые термоэластопласты могут перерабатываться в различные изделия шприцеванием на шнековых агрегатах. Отличительной особенностью термоэластопластов является возможность их многократной переработки, то есть многократного использования. В настоящее время около 30 % СКЭПТ используется в виде термоэластопластов.

Промышленное производство СКЭПТ было начато около 30 лет назад, и за эти годы область их применения непрерывно расширялась. В настоящее время они являются наиболее распространёнными эластомерами для производства герметизирующих систем и шлангов для автомобилей, оконных уплотнителей, кровельных материалов, изоляции проволоки и кабелей.

Успешно применение СКЭПТ для герметизации резервуаров и водосточков в промышленных установках.

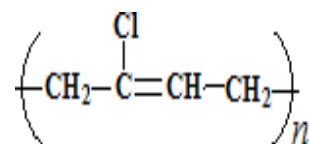
Интерес представляют также динамические термоэластопласты (ДТЭП) на основе этилен-пропиленовых каучуков и полимеров олефинов – полиэтилена, полипропилена и других, использование которых постоянно расширяется. Такие материалы хорошо формуются, имеют широкий температурный интервал применения (от минус 60 до плюс 125 °С), мало подвержены всем видам старения, характеризуются высокими диэлектрическими показателями и поэтому предназначены для использования в машиностроении, электротехнике, производстве товаров народного потребления.

Этилен-пропиленовые каучуки – это самые лёгкие каучуки, поэтому их целесообразно применять в изделиях для авиакосмической промышленности.

Сегодня имеет место дальнейшее расширение рынка этих каучуков, поэтому их называют каучуками будущего.

10 ПОЛИХЛОРОПРЕН

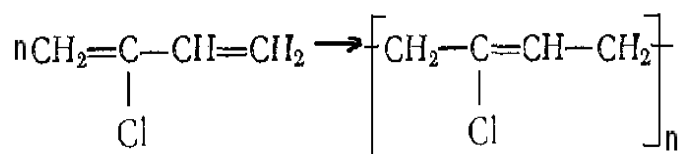
Хлоропеновые каучуки (полихлоропрены, наириты, неопрены, байпрены, бутахлоры, скайпрены), продукты гомо- и сополимеризации хлоропрена.



Выпускают главным образом высокомолекулярные гомополимеры хлоропрена и его сополимеры с 3-10 % дихлорбутадиена. Хлоропеновые каучуки имеют линейное строение. Присутствие в макромолекуле каучука до 37 % хлора придает ему полярность, вследствие чего каучук обладает низкими электроизоляционными характеристиками. Присутствие хлора также придает огнестойкость и высокую стойкость к алифатическим и ароматическим углеводородам, нефтяным маслам, бензину, а также к кислороду и озону. Хлоропеновые каучуки обладают высокими прочностными характеристиками. Они применяются в шланговых резинах, где требуется негорючесть, маслостойкость, нефтестойкость. Хлоропеновые каучуки отличаются высокой адгезионной способностью (способность склеиваться) к тканям и металлам; очень хорошая стойкость к атмосферному воздействию, озоностойкость и стойкость к естественному окислению; хорошая стойкость к истиранию и низкой температуре.

Хлоропеновый каучук кристаллизуется при растяжении, благодаря чему ненаполненные резины на его основе имеют высокую прочность. При наполнении хлоропенового каучука этот показатель резин в некоторых случаях снижается, однако другие ценные свойства, например сопротивление раздиру, бензостойкость, как правило, улучшаются.

Хлоропеновые каучуки (отечественное название наирит) получают полимеризацией в водных эмульсиях хлоропрена или сополимеризацией его с небольшими количествами виниловых или диеновых углеводородов.



Структура и свойства хлоропеновых каучуков

Звенья хлоропрена (рисунок 26) в макромолекуле хлоропеновых каучуков имеют конфигурации 1,4-транс (формула I, 88-92 %), 1,4-цис (II, 7-12 %), 1,2 (III, 4,5 %) и 3,4 (IV, 1 %).

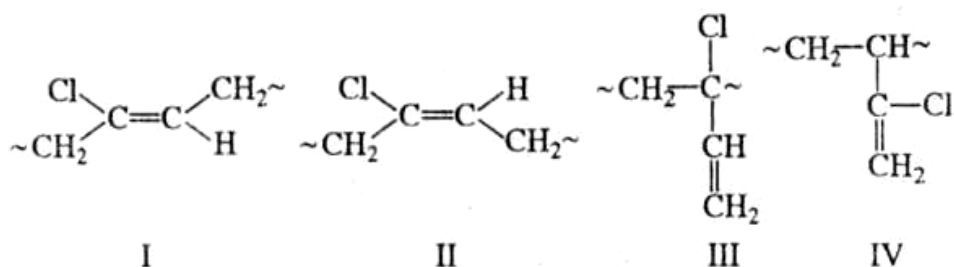


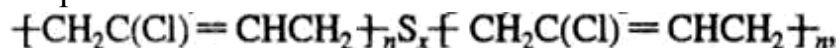
Рисунок 26 – Строение возможных изомерных звеньев хлоропрена в полимерной цепи

Вследствие регулярности строения хлоропrenoвые каучуки склонны к кристаллизации (сополимеры менее склонны, чем гомополимеры). Среднемолекулярная молекулярная масса (M_w) – 100-500 тыс.; плотность – 1,15-1,20 г/см³ (при 25 °С), температура стеклования от минус 40 до минус 43 °С; теплота плавления ($\Delta H_{пл}$) – 8,4 кДж/моль; плотность энергии когезии 342-390 МДж/м³.

Получение хлоропrenoвых каучуков

Основной промышленный способ получения полихлоропрена – эмульсионная полимеризация в водной фазе при 40 °С, протекающая по радикальному механизму. Эмульгаторы – алкилсульфонаты или канифольные мыла, регуляторы молекулярной массы – сера, тиурамдисульфиды, тиолы (меркаптаны). Инициатор полимеризации – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Макромолекулы хлоропrenoвого каучука, получаемого в присутствии серы, имеют строение



где $n = 100-1000$, $x = 2-8$.

При достижении необходимой степени превращения мономеров (от 65 до 75 %) в латекс вводят эмульсии или растворы тиурамдисульфидов и антиоксиданта и выдерживают несколько часов при 25 °С для созревания латекса. При получении хлоропrenoвых каучуков, регулированных тиолами (например, трет-додецилтиолом), в латекс добавляют только антиоксидант; стадия созревания в этом случае исключается. После отгонки непрореагировавших мономеров каучук коагулируют вымораживанием на барабанах, промывают водой и сушат. Схема эмульсионной полимеризации хлоропрена представлена на рисунке 27.

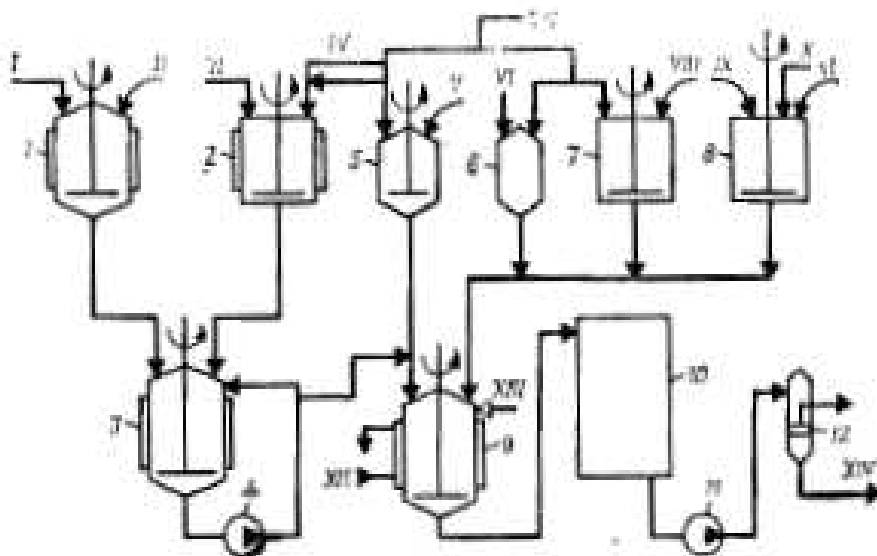


Рисунок 27 – Схема эмульсионной полимеризации хлоропрена периодическим способом: 1 – аппарат приготовления углеводородной фазы, 2 – аппарат приготовления водной фазы, 3 – смеситель, 4, 11 – насосы, 5 – аппарат приготовления раствора инициатора, 6, 7 – аппарат приготовления растворов активаторов, 8 – аппарат приготовления эмульсии стабилизатора, 9 – полимеризатор, 10 – емкость для латекса, 12 – фильтр; I – хлоропрен, II – канифоль, сера, III – раствор едкого натра, VI – соли сульфокислот, V – сульфат калия, VI – 20 % водный аммиак, VII – вода, VIII – раствор сульфата натрия, IX – стабилизатор, X – растворитель, XI – тиурам Е, XII – рассол, XIII – азот, XIV – латекс на выделение

Углеводородную фазу, представляющую собой раствор серы и канифоли в хлоропрене, готовят в эмалированном аппарате 1 с мешалкой и рубашкой для обогрева. В аппарат 1 подастся необходимое количество хлоропрена и при включенной мешалке загружаются через люк канифоль и сера, которые растворяются при нагревании в результате подачи горячей воды в рубашку аппарата.

Водная фаза (щелочной раствор смеси натриевых солей сульфокислот – СТЭК) готовится в аппарате 2 перемешиванием в течение 1 ч необходимых количеств воды, растворов щелочи и СТЭК. Персульфат калия растворяется в воде в аппарате 5 при температуре не выше 35 °С и перемешивании. Активаторы полимеризации – аммиачная вода и раствор сульфита натрия заданной концентрации готовятся в аппаратах 6 и 7.

Углеводородная и водная фазы смешиваются в аппарате 3 при 40-42 °С, включенной мешалке и циркуляции эмульсии с помощью насоса 4. Полученная эмульсия насосом 4 перекачивается в полимеризатор 9, куда одновременно подается 4 % раствор персульфата калия из аппарата 5. Теплота, выделяющаяся при полимеризации, отводится рассолом, подаваемым в рубашку. При конверсии хлоропрена 50 % в полимеризатор вводится аммиачная вода из аппарата 6, при конверсии 75 % раствор сульфита натрия из аппарата 7. При достижении конверсии 85 % прекращают подачу рассола в рубашку полимеризатора, процесс активируется за счет само-

разогрева полимеризующейся эмульсии. Когда конверсия достигает 95 %, в латекс вводят эмульсию бензольного раствора Тиурама Е (тетраэтилтиурамдисульфида) и нафтама-2, приготовленную в аппарате 8. Конверсию контролируют по плотности латекса. Общее время полимеризации 3-3,5 ч.

Заправленный стабилизатором и деструктирующим агентом латекс перемешивается и сливается в сборник 10, где при 30 °С в течение 16-24 ч происходит щелочное дозревание латекса (деструкция каучука). Затем латекс насосом 11 через фильтр 12 подается на выделение. Освобожденный от латекса полимеризатор 9 промывают водой, очищают теплообменные поверхности аппарата от образовавшегося полимера и коагулюма, продувают азотом и включают в рабочий цикл.

Цвет хлоропреновых каучуков от светло-янтарного до темно-желтого, содержание примесей (остатков эмульгаторов, влаги и др.) до 5 % по массе, основная форма выпуска – гранулы. Производят также жидкие хлоропреновые каучуки и латексы.

Технологические характеристики каучуков

Вязкость хлоропреновых каучуков по Муни (100 °С) может достигать 35-75 и более. Перерабатывают хлоропреновые каучуки на обычном оборудовании резиновых заводов (валяцах, смесителях, каландрах, экструдерах); изделия вулканизуют при 140-160 °С в прессах, котлах и др. Хлоропреновые каучуки технологически совместимы с другими каучуками, например, бутадиен-нитрильными, бутадиен-стирольными, бутадиеновыми, изопреновыми, натуральными каучуками, а также с реактопластами и термопластами.

Перед изготовлением резиновых смесей гомополимеры хлоропрена декристаллизуют в распарочных камерах при 60-70 °С в течение 4-6 ч или пластицируют. Для вулканизации хлоропреновых каучуков применяют, главным образом, ZnO (2-5 масс. ч.), MgO (2-10 масс. ч.), ускоритель вулканизации – 2-меркаптоимидазолин; для хлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования – смесь серы, дифенилгуанидина и тетраметилтиурамдисульфида. Наполнители резиновых смесей – технический углерод (сажа), мел, каолин и другие, пластификаторы – сложные эфиры (фталаты, себацинаты), а также канифоль, кумароноинденовые и фенолоформальдегидные смолы. Общее содержание ингредиентов 50-150 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Свойства вулканизатов

Резины на основе хлоропреновых каучуков масло-, бензо-, озono-, свето-, тепло- и огнестойки, сравнительно стойки в некоторых кислотах (H_3BO_3 , HCl, разб. H_2SO_4), щелочах; под действием HNO_3 , конц. H_2SO_4 , CS_2 , SO_3 , H_2O_2 разрушаются. Пригодны для эксплуатации при температурах от минус 40 до плюс 110 °С, кратковременно до плюс 140 °С.

Газопроницаемость резин из хлоропреновых каучуков ниже, чем резин из неполярных каучуков (изопреновых, бутадиеновых); коэффициент газопроницаемости для ненаполненных резин [$\text{м}^2/(\text{Па}\cdot\text{с})$; 60 °C] составляет соответственно $30,6\cdot 10^{-18}$ (O_2); $12,2\cdot 10^{-18}$ (N_2); $256\cdot 10^{-18}$ (CO_2); $133\cdot 10^{-18}$ (H_2), $214\cdot 10^{-18}$ (He). Коэффициент объемного расширения резин из хлоропреновых каучуков $6\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, коэффициент теплопроводности 0,19 Вт/(м·К), удельная теплоемкость 2,18 кДж/(кг·К), удельное электрическое сопротивление $4,4\cdot 10^{-10}$ - $6\cdot 10^{-12}$ Ом·см. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе не поддерживают горения.

Применение каучуков

Хлоропреновые каучуки используют в производстве разнообразных изделий и деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами, например, уплотнителей, шлангов, рукавов, ремней, прорезиненных тканей, защитных оболочек кабелей, как основу адгезивов; жидкие хлоропреновые каучуки – для получения антикоррозионных покрытий, как пластификаторы.

11 ПОЛИУРЕТАН

Полиуретаны (ПУ) являются универсальным материалом: на их основе изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы. ПУ перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой на стандартном оборудовании. На их основе получают все известные типы полимерных материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, листовые, в виде плит, блоков, профилей, панелей, волокон, пленок. Изделия из ПУ могут быть как прозрачные, так и окрашенные в разнообразные цвета.

Сегодня к полиуретанам относят обширный класс полимеров, иногда сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы —NHCOO— .

Полиуретаны – гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещенную и/или замещенную уретановую группу —N(R)—C(O)O— , где $R = H$, алкилы, арил или ацил. В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевиная, амидная группы и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров. Полиуретаны относятся к синтетическим эластомерам и нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому диапазону прочностных характеристик. Используются в качестве заменителей резины при производстве изделий, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур.

Диапазон рабочих температур – от минус 60 °С до плюс 80 °С.

Исходные соединения для синтеза полиуретанов

Для получения ПУ, как правило, необходимы три основных компонента: диизоцианат, олигодиол и удлинитель цепи или сшивающий агент.

Диизоцианаты. В качестве изоцианатов используются толуилендиизоцианаты (2,4- и 2,6-изомеры или их смесь в соотношении 65:35), 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафтилен-, гекса-метилендиизоцианаты, полиизоцианаты, трифенилметан-триизоцианат, биуретизоцианат, изоциануратизоцианаты, димер 2,4-толуилендиизоцианата, блокированные изоцианаты.

Олигодиолы. В качестве олигодиолов на практике в основном применяют простые и сложные олигоэфиргликоли. Из простых олигоэфиргликолей наибольшее практическое применение получили олигооксипропилен- и олигоокситетраметиленгликоли. Олигооксипропиленгликоль получают полимеризацией окиси пропилена, а олигоокситетраметиленгликоль – полимеризацией тетрагидрофурана. Применяют также сополимер тетрагид-

рофурана с окисью пропилена. Из сложных олигоэфиров для получения ПУ чаще всего применяют олигоэфиры адипиновой кислоты и различных гликолей (этилен-, пропилен-, бутилен-, диэтиленгликоли).

Удлинители и сшивающие агенты цепи. Сшивающими агентами цепи при синтезе трехмерных ПУ являются низкомолекулярные многоатомные спирты и амины, которые содержат более двух гидроксильных и аминогрупп.

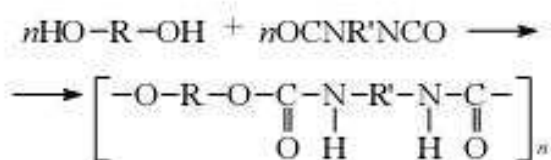
Получение полиуретанов

Полиуретаны получают взаимодействием соединений, содержащих изоцианатные группы с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными.

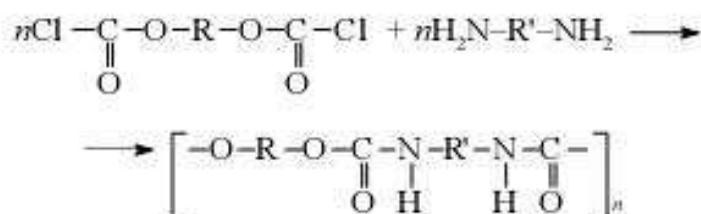
Строение исходного изоцианата определяет скорость уретанообразования, прочностные показатели, световую и радиационную стойкость, а также жёсткость полиуретанов.

Синтез линейных полиуретанов протекает по общей схеме:

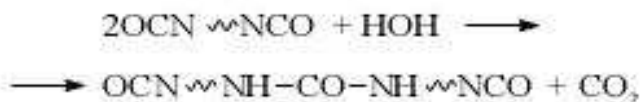
на основе гликоля и диизоцианата



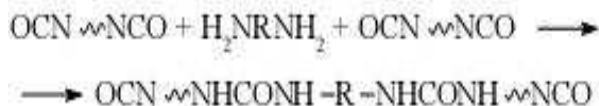
бисхлорформиата с диамином



При синтезе полиуретанов в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов образуются полимерные цепи, которые могут иметь различные концевые группы. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи. Так, при взаимодействии двух молекул полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата и имеющих концевые изоцианатные группы, с водой происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиновые связи



Удлинение цепи с образованием мочевиновых групп происходит также при взаимодействии аналогичных полиуретанов с диаминами



Такими способами получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевиновые группы. Отметим, что низкомолекулярные соединения (диамины, гликоли), которые приводят к удлинению макромолекул, получили название удлинителей цепи.

При получении полиуретановых материалов в основной цепи полимера могут образовываться также и другие функциональные группы.

Гидроксилсодержащий компонент определяет, в основном, комплекс физико-механических свойств полиуретанов.

Для удлинения и структурирования цепей применяются гидроксилсодержащие вещества (например, вода, гликоли, моноаллиловый эфир глицерина, касторовое масло) и диамины (-4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилин), фенилендиамины). Эти агенты определяют молекулярную массу линейных полиуретанов, густоту вулканизационной сетки и строение поперечных химических связей, возможность образования доменных структур, то есть комплекс свойств полиуретанов и их назначение (пенопласты, волокна, эластомеры и т. д.).

В качестве катализаторов для процесса уретанообразования используют третичные амины, хелатные соединения железа, меди, бериллия, ванадия, нафтенаты свинца и олова, октаноат и лауринат олова. При процессе циклотримеризации катализаторами являются неорганические основания и комплексы третичных аминов с эпоксидами.

Свойства полиуретанов

Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе

Особенность полиуретанов – исключительно высокие физико-механические свойства, по некоторым параметрам превосходящие не только все типы резин, каучуков, но и металлы. Полиуретан придает изделиям такие полезные свойства, которые недостижимы для обычных резин. Во-первых, это повышенное значение твердости, что позволяет использовать полиуретан для изделий, работающих с особо сильным механическим нагружением, например, для валов холодной прокатки или гибки стали. Во-вторых, непревзойденная износостойкость и абразивная стойкость. Литые полиуретаны превосходят резины, пластики и металлы по своей абразивной стойкости в несколько раз. В-третьих, при повышенной твердости полиуретан сохраняет высокую эластичность, предел деформации при разрыве обычно не менее 350 %. Это обеспечивает очень высокое значение прочности – до 50 МПа.

В условиях постоянной динамической нагрузки верхним пределом высокой температуры эксплуатации полиуретанов является плюс 120 °С. Низкие температуры не оказывают особого влияния на свойства полиуретановых эластомеров до минус 70 °С.

Полиуретаны обладают высокими диэлектрическими свойствами, имеют отличную стойкость к маслам и растворителям, не склонны к озонному старению, имеют высокую стойкость к микроорганизмам и плесени.

Литьевая технология формования деталей позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования резиновых изделий. Высокая стоимость резинотехнических изделий позволяет полиуретанам конкурировать с резиной и в ценовом плане.

Серьезный минус полиуретанов (главным образом – пенополиуретанов), это – трудности с переработкой отходов полимера.

Физико-механические показатели различных типов полиуретана представлены в таблице 13.

Применение полиуретанов

Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров: массивные шины для внутризаводского транспорта, надежность которых в 6-7 раз больше, чем шин из углеводородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроциклонов и трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Литьевые ПУ эластомеры используют также для получения приводных ремней в ткацких машинах, конвейерных лент, разнообразных уплотнительных деталей, деталей машин, валиков для текстильной и бумажной промышленности, уплотнений гидравлических устройств и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта. ПУ термоэластопласты наиболее широко применяются в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали. В обувной промышленности из них изготавливают износостойкие подошвы, а также используют в качестве искусственной кожи. ПУ используют также в качестве связующих для изготовления древесностружечных плит, полимербетонов, пенопластов, имитирующих древесину, эффективных клеевых составов и покрытий в строительстве и машиностроении, а также клеев и протезов медицинского назначения.

Таблица 13 – Физико-механические показатели различных типов полиуретана

Показатель полиуретана	НИЦ ПУ-5	СКУ-ПФЛ-100	ТСКУ-ФЗ-4	СКУ-ПФЛ-74	Ур-70 В	ПТГФ-1000	СУРЭЛ-20Ф	СКУ-ПФЛ-100М	Диафор-ТДИ	ЛУР-СТ	ТТ 129/194
Твердость по Шору усл.ед.	88÷93	95÷ 98	40÷90	88÷92	70÷80	95÷98	93÷97	95÷100	86÷88	75÷85	80÷100
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	320÷450	350÷400	250÷350	400÷450	230÷390	350÷420	390÷500	450÷500	380÷460	400÷470	380÷520
Относительное удлинение при разрыве, %	450÷ 580	310÷350	400÷550	400÷470	670÷800	310÷370	330÷390	350÷370	500÷600	600÷7000	320÷850
Сопротивление раздиру, кгс/см	75÷ 100	90÷ 110	20-30	70-80	30-45	90-110	90-110	85-95	55-65	20-30	90-110
Условное напряжение при 100 % удлинении, кгс/см ²	75-95	130-160	25-30	60-80	20-35	130-160	140-160	-	45-55	50-80	140-160
Относительное Остаточное удлинение после разрыва, %	Не более 10	Не более 10	Не более 10	Не более 8	Не более 15	Не более 10	Не более 8	Не более 10	Не более 10	Не более 10	Не более 10
Температурный диапазон, °С	50	70	80	70	80	80	80	80	80	50	50

Пенополиуретан

Пенополиуретан (ППУ) относится к классу газонаполненных пластмасс или как их еще называют пенопластов.

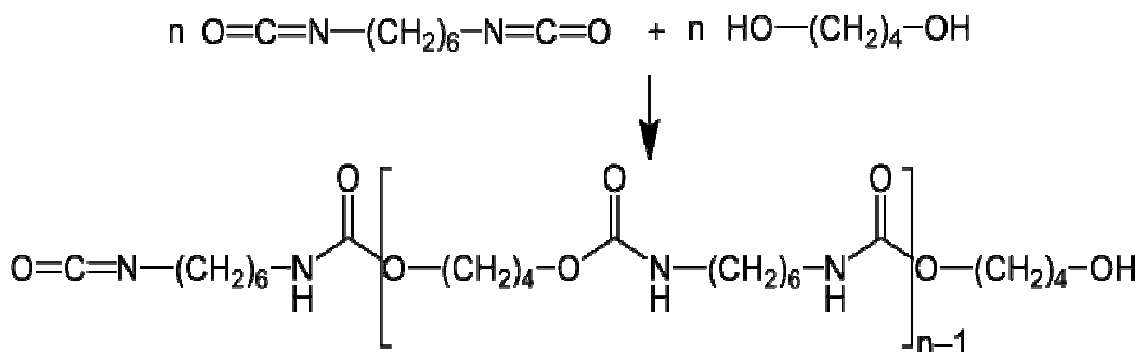
Любой теплоизоляционный материал на 85-90 % состоит из газа, поэтому гораздо удобнее и выгоднее изготавливать утеплители на месте строительства, нежели гнать «вагон или фуру с воздухом» из другого конца страны.

Образование пенополиуретана происходит при реакции двух жидких компонентов (двухкомпонентной ПУ смеси): полиола и полиизоцианата, в результате образуются микрокапсулы, заполненные газом. Из одной тонны сырья, с учетом возможных потерь можно получить 20 кубометров пенополиуретана при плотности 50 кг/м³.

Химическое строение и особенности

Для прохождения реакции присоединения и образования цепочек полимера необходимо наличие как минимум двух различных компонентов: полиола и полиизоцианата. Сама же реакция проходит в несколько этапов. Вначале из диола и диизоцианата формируются бифункциональные молекулы изоцианата имеющие группу (–N=C=O) и гидроксильные (–OH). В результате прохождения цепной реакции, на обоих концах молекулярных групп образуются короткие цепочки структурно идентичных и однородных полимеров, которые могут быть полимеризованы с другими мономерами.

Реакция присоединения полиолов:



В реакционную смесь добавляют незначительное количество воды, и в результате прохождения реакции с частью изоцианатных групп образуется углекислый газ, который и является основным фактором вспенивания. В то же время, первичная аминогруппа вступает в реакцию с изоцианатом, замещая мочевины, тем самым достигается устойчивость цепи.

Реакция полиизоцианатов с водой:



В зависимости от длины цепи газонаполненных микрогранул различаются и механические свойства полиуретана. Так, типичная плотность составляет от 5 до 40 кг/м³ для мягких пеноблоков, которые повсеместно используются в качестве различного вида наполнителей мебели и др. Жёсткие пенополи-

уретаны, плотностью от 30 до 86 кг/м³, нашли широкое применение в строительстве в качестве теплоизоляционного и шумоизоляционного материала. Кроме того, пенополиуретан плотностью от 70 кг/м³, благодаря плотной структуре, не пропускает влагу и может быть использован в качестве прекрасной гидроизоляции.

Производство пенополиуретана

Наиболее распространенным представителем эластичных ППУ является поролон. Сырьем для его производства служит сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и небольших количеств триметилпропана; смесь толуилен-2,4- и толуилен-2,6-диизоцианатов в соотношении 65:35, а также вода.

Технологический процесс производства порлона (рисунок 28) состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка сырья,
- 2) вспенивание полиуретана,
- 3) изготовление,
- 4) вызревание,
- 5) переработка поролоновых блоков.

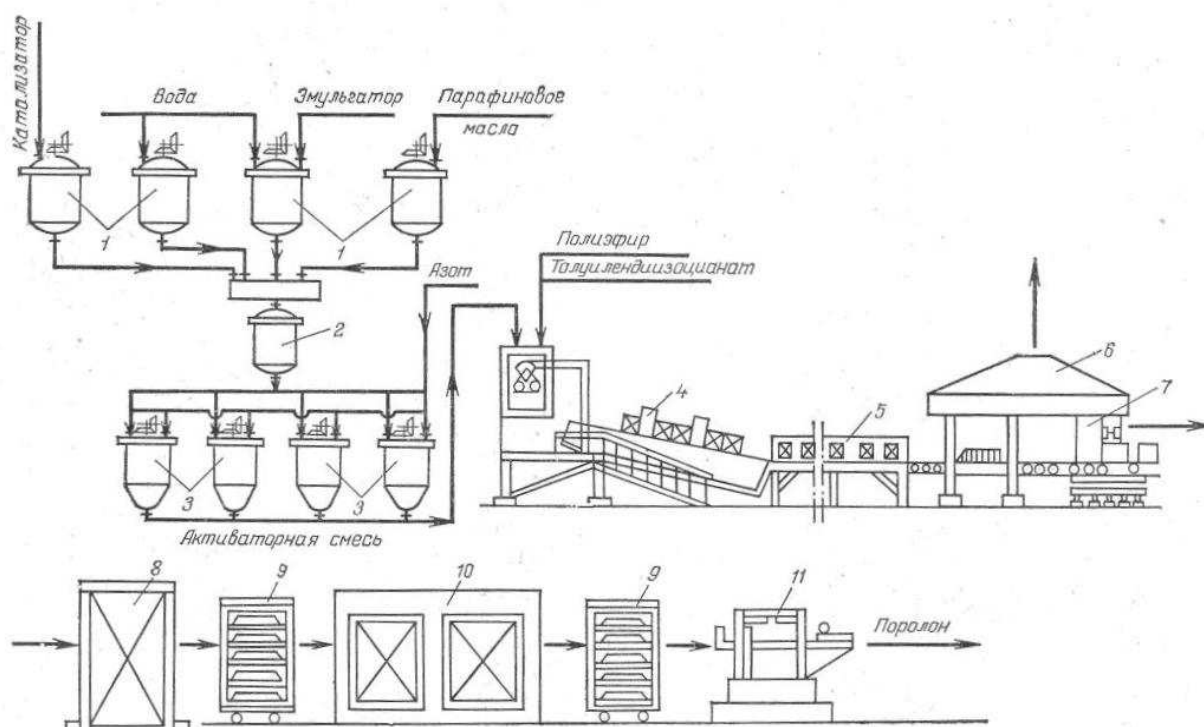


Рисунок 28 – Технологическая схема процесса производства порлона:

1 – емкости компонентов активаторной смеси, 2 – весовой мерник, 3 – смесители активаторной смеси, 4 – машина УТБ-65, 5 – рольганговый транспортер, 6 – сушильная камера, 7 – машина для нарезки блоков, 8 – штабелер, 9 – этажерки, 10 – камера вызревания, 11 – резательный станок.

Подготовка сырья заключается в приготовлении активаторной смеси. Смесь готовят в смесителях 3, в которых из промежуточных емкостей 1 через

мерник 2 подают катализатор (диметиланилин), эмульгатор (натриевые соли сульфокислот), добавку, регулирующую размер пор (парафиновое масло), и воду.

Приготовленную активаторную смесь, сложный полиэфир и смесь толуилендиизоцианатов непрерывно вводят в смесительную головку машины УБТ-65 (4). Полученная смесь через сливной патрубок поступает тонкой струйкой на непрерывно движущуюся бумажную форму, в которой образуется пена.

Вспенивание происходит без подвода тепла и заканчивается примерно через 1 мин. Форма с пеной передвигается на транспорте через тоннель с сильной вентиляцией, где из пены выделяются газы. При выходе из тоннеля форма попадает на рольганг 5, с которого поступает в сушильную камеру 6, а затем в машину 7 для нарезки блоков. Блоки укладывают штабелером 8 на этажерки 9 и передаются в камеру 10 на вызревание. При этом реакция между компонентами пены заканчивается, пена отверждается и приобретает необходимую прочность. Вызревание продолжается 1-3 суток при непрерывном обдувании блоков воздухом комнатной температуры. Готовые блоки перерабатываются на резательных станках 11 в листы и упаковываются.

Некоторые свойства пенополиуретанов в зависимости от рецептуры приведены в таблицах 14, 15:

Таблица 14 – Рецептура пенополиуретанов

Состав композиций, масс.ч.	I	II	III	IV
Полиэфиры	100	100	100	100
Толуилендиизоцианат	45	39	39	31
Вода	6,0	5,0	2,5	1,8
Катализатор	1,0	1,0	0,5	0,5
Эмульгатор	4,2	2,0	1,0	1,0

Таблица 15 – Основные физико-механические показатели эластичных пенополиуретанов

Свойства	I	II	III	IV
Кажущая плотность, кг/м ³	25	34	50	59
Разрушающее напряжение, МН/м ² при растяжении	0,34	0,17	0,20	0,21
при сжатии (с изгибом) на 25 %	0,0055	0,0062	0,011	0,013
Относительное удлинение при разрыве, %	398	450	400	350

Эластичные пенополиуретаны имеют высокие показатели тепло- и звуко-изоляционных свойств. Они способны склеиваться с деревом, металлами, бумагой, тканями и так далее. Пенопласты на основе простых полиэфиров более морозостойки, чем пенополиуретаны на основе сложных полиэфиров, но менее стойки к действию растворителей.

Эластичные пенопласты с закрытыми порами применяются для изготовления поплавковых изделий, механических опор, теплоизоляции для работы

при низких (жидкий азот) и относительно высоких (до 120 °С) температурах. Пенопласты с открытыми порами используются для производства губок, подушек, сидений звукоизоляционных материалов и так далее.

Долговечность пенополиуретана оценивается в 25-30 лет.

Наиболее важными сферами применения пенополиуретана являются:

1. Холодильная техника (тепло-, хладоизоляция бытовых и торговых холодильников и морозильников, складов и хранилищ пищевых и сельхозпродуктов);

2. Транспортная холодильная техника (тепло-, хладоизоляция авторефрижераторов, железнодорожных вагонов – рефрижераторов типа «термос»);

3. Строительство быстровозводимых промышленных и гражданских объектов (теплоизолирующая и несущая способность жестких пенополиуретанов в составе сэндвич-конструкций);

4. Строительство и капитальный ремонт жилых зданий, индивидуальных домов, коттеджей (теплоизоляция наружных стен, внутренняя изоляция кровли, изоляция оконных проемов, дверей и так далее);

5. Промышленное и гражданское строительство (наружная гидро- и теплоизоляция кровли жестким пенополиуретаном методом напыления);

6. Трубопроводный транспорт (теплоизоляция мазуто- и нефтепроводов, высокоэффективная изоляция низкотемпературных трубопроводов на объектах химии методом заливки под предварительно смонтированный кожух);

7. Тепловые сети населенных пунктов (теплоизоляция жестким пенополиуретаном трубопроводов горячего водоснабжения при новой прокладке или при капитальном ремонте с использованием различных технологических приемов методами заливки и напыления);

8. Радио и электротехника (придание вибростойкости различным электрическим устройствам, гидрозащита контактных соединений при одновременно хороших электроизоляционных и диэлектрических свойствах жестких пенополиуретанов конструкционного типа);

9. Автомобилестроение (формованные детали внутреннего интерьера автомобиля на основе эластичных, полужестких, интегральных, термоформуемых пенополиуретанов);

10. Мебельная промышленность (изготовление мягкой мебели с использованием эластичного пенополиуретана (поролон), корпусных и декоративных элементов из жесткого пенополиуретана, лаки, клей, покрытия и др.);

11. Легкая промышленность (производство полиуретановых синтетических кож и изделий, дублированные ткани на основе пенополиуретана и др.);

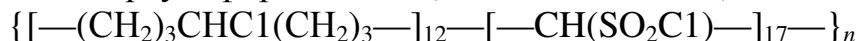
12. Вагоностроение и самолетостроение (формованные изделия из эластичных пенополиуретанов с повышенной огнестойкостью, тепло- и шумоизоляция на основе специальных марок пенополиуретанов);

13. Машиностроение (изделия из термопластичных ПУ и специальных марок ПУ и пенополиуретанов).

12 ПОЛИЭТИЛЕН ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ

Получение

Полиэтилен хлорсульфированный (хай-палон, ХСПЭ)



Получают обработкой кристаллического полиэтилена высокого и низкого давления смесью газообразных Cl_2 и SO_2 в растворе CCl_4 соответственно при 70-75 и 110-120 °С (концентрация полиэтилена 3-4 % по массе). После завершения реакции растворитель удаляют отгонкой с водяным паром, полимер сушат. Выпускают в виде гранул. Введение атомов хлора в макромолекулу нарушает регулярность строения цепей термопластичного полиэтилена и их способность кристаллизоваться, вследствие чего полиэтилен высокого давления становится полностью аморфным при содержании хлора от 27 до 29 %, а более кристаллический полиэтилен низкого давления при содержании хлора от 32 до 33 %. Введение в полимер от 0,8 до 1,9 % хлорсульфоновых групп (SO_2Cl) обуславливает его способность вулканизоваться.

Молекулярная масса для хлорсульфированного полиэтилена высокого и низкого давления соответственно $(20-30) \cdot 10^3$ и $(40-50) \cdot 10^3$.

Реакционная способность хлорсульфированного полиэтилена обусловлена присутствием в макромолекуле групп SO_2Cl и атомов Cl .

Технология получения хлорсульфополиэтилена

Технологическая схема получения хлорсульфополиэтилена представлена на рисунке 29.

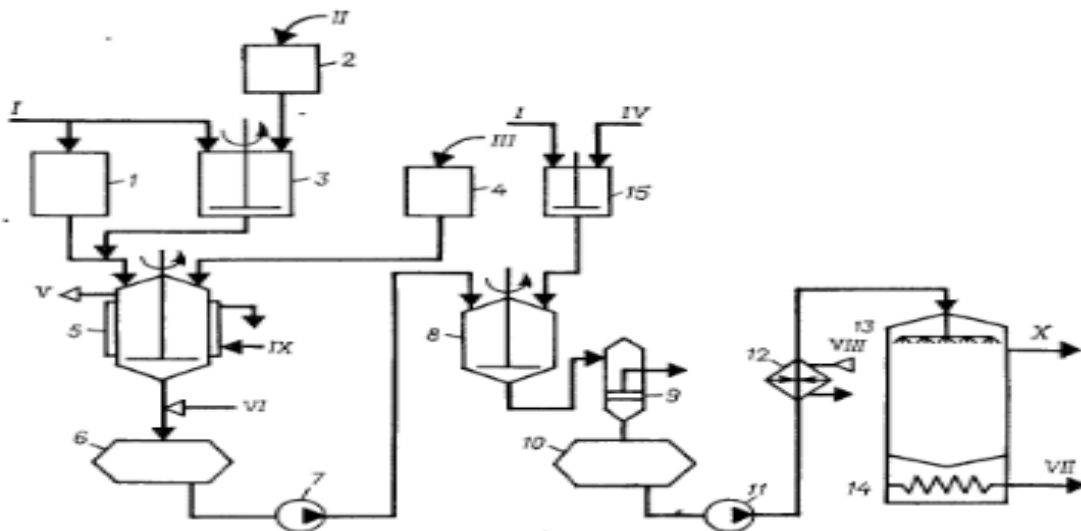


Рисунок 29 – Схема получения хлорсульфополиэтилена:

1, 3, 15 – мерник; 2, 4 – бункеры; 5 – сульфохлоратор; 6, 10 – ёмкости; 7, 11 – насосы; 8 – смеситель; 9 – фильтр; 12 – подогреватель; 13 – башня выделения полимера; 14 – выгрузное устройство; I – тетрахлометан; II – инициатор; III – полиэтилен; VI – стабилизатор; V – газы на абсорбцию; VI – смесь диоксида серы и хлора; VII – каучук на упаковку; VIII – пар; IX – горячая вода; X – тетрахлометан на конденсацию.

Процесс получения хлорсульфополиэтилена включает следующие стадии: ректификация тетрахлорметана; приготовление раствора инициатора и полиэтилена; хлорсульфирование; нейтрализация раствора хлорсульфополиэтилена; выделение полимера из раствора; улавливание абгазов и переработка возвратного растворителя.

Тетрахлорметан поступает со склада в мерник 1 откуда направляется на приготовление 4 % раствора полиэтилена в эмалированный сульфохлоратор 5 и на приготовление 0,7 % раствора инициатора в аппарат с мешалкой 3. Инициатор – динитрил азобисизомасляной кислоты загружается в аппарат 3 из бункера 2. Полиэтилен загружается в аппарат 5 из бункера 4 и растворяется в тетрахлорметане при 70 °С в течении 2-3 часов. Аппарат 5 обогревается горячей водой с температурой 95 °С, подаваемой в рубашку сульфохлоратора.

После растворения полиэтилена в сульфохлоратор подают рассчитанное количество раствора инициатора (0,15 % от массы полиэтилена) и включают подачу диоксида серы и хлора, которые барботируют через раствор полиэтилена при 70 ± 2 °С в течении 3-4 часов. Дозировка хлора составляет 130 % от теоретической, а диоксида серы – 400 %. В ходе сульфохлорирования 2 раза вводят дополнительные порции инициатора. Газы, отходящие из верха сульфохлоратора 5, направляются на абсорбцию, а раствор хлорсульфополиэтилена по окончании реакции сливается в ёмкость 6, откуда насосом 7 подается в смеситель 8 на нейтрализацию и стабилизацию полимера. В качестве нейтрализующего и стабилизирующего агента используют 40 % раствор эпоксидной смолы ЭД-20 или ЭД-40 в тетрахлорметане, который готовится в мернике 15. Заправленный 6 % (масс.) стабилизатора раствор хлорсульфополиэтилена через фильтр 9 сливается в ёмкость 10, откуда насосом 11 через подогреватель 12 подается в башню выделения полимеров 13.

Раствор хлорсульфополиэтилена с температурой 120 °С под давлением 1,02 МПа впрыскивается в башню 13 через сопла. При дросселировании происходит испарение растворителя, пары которого из верха аппарата 13 направляются на абсорбцию и регенерацию, а выделенный хлорсульфополиэтилен через выгрузное устройство 14 направляется на упаковку.

Выпускаются следующие марки хлорсульфополиэтилена: марка А и Б – содержание летучих не более 0,7 %; марка В – содержание летучих 0,8 %; марка Ж – содержание летучих 10 %.

Свойства

Хлорсульфированный полиэтилен прекрасно растворяется в хлорированных углеводородах и ароматических растворителях (ксилоле, толуоле), плохо – в ацетоне и совсем не растворяется – в алифатических углеводородах. ХСПЭ обладает высокой термостойкостью, атмосферной и химической стойкостью; не поддается действию щелочей, кислот и сильных окислителей, но разрушается под действием уксусной кислоты, ароматических и хлорированных углеводородов.

Вследствие насыщенности цепи и высокого содержания хлора (от 27 до 30 %) резины из полиэтилена хлорсульфированного превосходят резины из непредельных каучуков, например из полихлоропрена, по озono-, водо-, износо-, свето-, погодо- и теплостойкости, газонепроницаемости, а резины из хлорсульфированного полиэтилена, содержащие 32-45 % хлора, также по огне-, масло- и бензостойкости, несколько уступая им по эластичности и морозостойкости; напряжение растрескивания ($S_{\text{раст}}$) от 18 до 41 МПа, относительное удлинение 400-600 %. Резины работоспособны от минус 60 до плюс 180 °С. Материалы из полиэтилена хлорсульфированного характеризуются особенно высокой устойчивостью к действию γ -излучения и биокоррозии, высокими диэлектрическими свойствами.

Теплостойкость хлорсульфированного полиэтилена при длительном нагревании не превышает 120 °С, но несколько часов он может работать при 180-200 °С. Хлорсульфированный полиэтилен является озоностойким эластомером, выдерживающим без разрушения воздействие воздуха, содержащего до 2 % озона.

Для хлорсульфированного полиэтилена высокого давления, содержащего 27 % хлора и 1,3 % серы плотность – 1,1 г/см³; характеристическая вязкость в СС1₄ – 0,58 дл/г; температура стеклования от минус 30 до минус 36°С; теплопроводность – 0,113 Вт/(м·К); удельное сопротивление (r_u) – 10¹⁴ Ом·см; электрическая прочность – 16-24 МВ/м; водопоглощение за 30 суток – 0,31 %.

Вязкость хлорсульфированного полиэтилена по Муни (100 °С) составляет от 30 до 90. Он совмещается с обычными каучуками и ингредиентами для резин. Перерабатывают хлорсульфированный полиэтилен на обычном оборудовании резиновых заводов (резиносмесителях, вальцах, каландрах, экструдерах) без предварительной пластикации; изделия вулканизуют в прессах (130-160 °С), котлах горячим воздухом (120-138 °С) или острым паром при давлении 1,8 МПа (агенты вулканизации – оксиды металлов, например MgO) совместно с серой и ускорителями (например, дифенилгуанидином).

Основные физико-химические показатели хлорсульфополиэтилена приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Физико-химические показатели хлорсульфополиэтилена

Показатели	Значения
Содержание связанного хлора, %	26-29
Содержание серы, %	1,3-1,7
Непредельность, % (мол.)	1,3-1,7
Молекулярная масса	20 000
Плотность, г/см ³	1,12-1,28

Особенностью вулканизатов из хлорсульфополиэтилена является их высокая прочность при обычных температурах без применения усилителей. Наполнители увеличивают твердость и прочность при повышенных температурах. В качестве наполнителей используют мел, белую сажу.

Применение

Хлорсульфополиэтилен применяется как индивидуально, так и в смеси с другими каучуками при изготовлении транспортных рукавов, ремней, уплотнителей для автомобилей, изоляции кабелей, резиновой обуви.

Используется хлорсульфированный полиэтилен для получения износостойких и коррозионностойких покрытий полов, а также клеев и герметиков. На основе ХСПЭ получают атмосферостойкие и коррозионностойкие краски и лаки для защиты бетона, металла и других материалов от химически агрессивных и атмосферных воздействий.

В шинной промышленности хлорсульфополиэтилен может быть использован для изготовления белых боковин шин, а также в качестве добавки при изготовлении ездовых камер на основе бутилкаучука. Хлорсульфополиэтилен применяют для получения защитных покрытий резиновых изделий, металлов, дерева и строительных конструкций, декоративных покрытий. Хлорсульфополиэтилен используется для прорезиненных тканей, лаков для резиновой обуви. Благодаря высокой химической стойкости из хлорсульфополиэтилена изготавливают различные изделия, стойкие к действию агрессивных сред.

13 ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы относятся к классу термореактивных пластиков и сходны с такими материалами как фенолы и полиэферы. Ряд ценных свойств эпоксидных смол привел к их широкому применению в промышленности. Эпоксидные смолы универсальны вследствие своей незначительной усадки, легкости отверждения, хорошей химостойкости и чрезвычайно высокой прочности клеевого соединения.

Эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации многоатомных фенолов (дифенилолпропан, резорцин) с соединениями, содержащими эпоксидную группу, например, эпихлоргидрин глицерина, диглицидный эфир глицерина, дихлоргидрин глицерина.

Получение

Эпоксидные смолы – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей (полиаминов и др.) образовывать сшитые полимеры.

Эпоксидную смолу получают поликонденсацией эпихлоргидрина с различными органическими соединениями: от фенола до пищевых масел, например, соевого. Такой способ носит название «эпоксидирование». Наиболее широкое применение для получения эпоксидных смол нашли дифенилолпропан (диан или бисфенол А) и эпихлоргидрин. Реакция получения эпоксидной смолы протекает по схеме, представленной на рисунке 30.

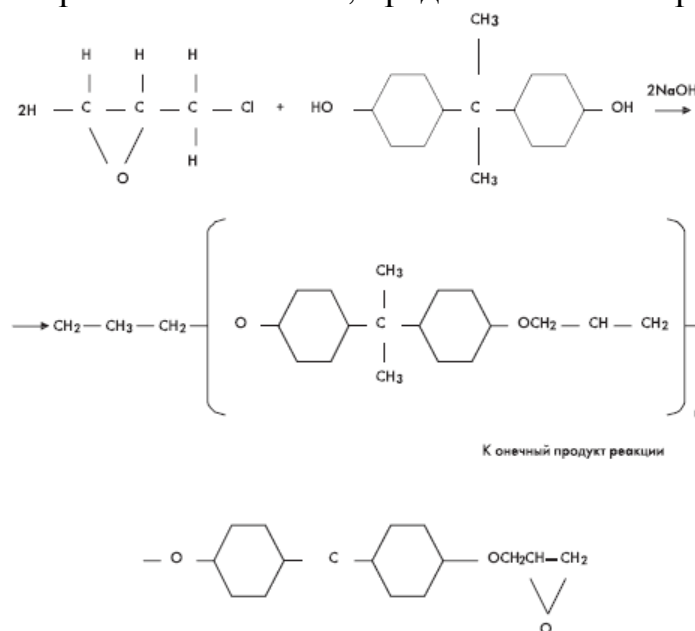


Рисунок 30 – Реакция получения эпоксидной смолы

Реакция протекает в щелочной среде в присутствии раствора NaOH.

Дифенилолпропан представляет собой твердые кристаллы, температура плавления 154-156 °С, содержание свободного фенола не более 0,1 %, влаги не более 1%.

Эпихлоргидрин – прозрачная бесцветная жидкость, температура кипения 116-118 °С, плотность 1,15-1,16, температура вспышки 40,5 °С, содержание основного вещества 98-99 %.

Рецептуры эпоксидных смол достаточно разнообразны, одна из рецептов приведена в таблице 17.

Таблица 17 – Рецепт эпоксидной смолы

Состав	Содержание
Дифенилолпропан	100 массовых частей (1,0 моль)
Эпихлоргидрин	93 массовых частей (2,3 моля)
Едкий натр (10-процентный раствор)	35 массовых частей (2,0 моля)

Ценные сорта эпоксидных смол получают каталитическим окислением непредельных соединений. Например, таким образом получают циклоалифатические смолы, ценные тем, что они совершенно не содержат гидроксильных групп, и поэтому очень гидроустойчивы, трекинго- и дугостойки.

Технологический процесс изготовления эпоксидной смолы

Технологическая схема производства эпоксидной смолы представлена на рисунке 31.

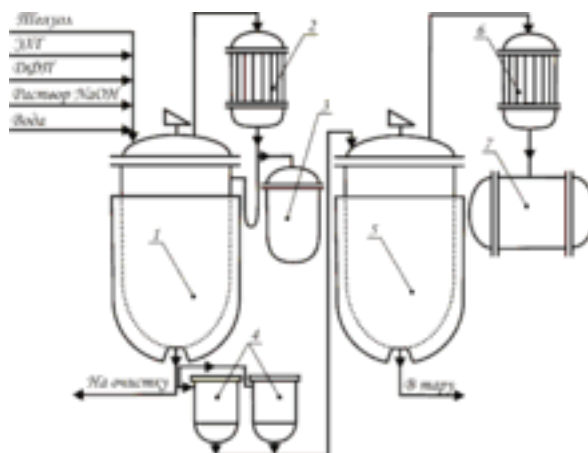


Рисунок 31 – Схема производства жидких эпоксидных смол периодическим методом: 1 – реактор; 2, 6 – холодильники; 3 – приёмник; 4 – фильтры; 5 – аппарат для отгонки толуола; 7 – сборник.

В реактор из нержавеющей стали с пароводяной рубашкой и мешалкой загружают эпихлоргидрин и нагревают до 40-50 °С. При работающей мешалке постепенно вводят дифенилолпропан. После растворения дифенилолпропана и получения однородного раствора тонкой струей из мерника добавляют раствор едкого натра и при 60-70 °С проводят процесс конденсации, который продолжается 1,5-2 ч при постоянном перемешивании. После этого выключают обогрев аппарата, загружают воду, продолжая перемешивание. После прекращения перемешивания образовавшейся смоле дают отстояться. Разделение слоев происходит быстрее при 40-50 °С. Отстоявшийся водный слой (сверху) отделяют, а оставшуюся смолу промывают теплой водой при 40-50 °С. Необходимое количество воды определяется по объему (обычно

двух-, трехкратное). Промывка (перемешивание, отстаивание с последующим отделением водного слоя) продолжается до полного удаления поваренной соли, образовавшейся при реакции. Промывка контролируется пробой (промывных вод) на присутствие хлора и щелочи.

Сушка смолы производится в том же аппарате. Для этого смолу нагревают до 40-50 °С, подключают холодильник по прямой схеме (с вакуумом) и сушат до прекращения конденсации воды в холодильнике и вспенивания смолы. Сушку смолы производят и без вакуума – при атмосферном давлении и температуре около 120 °С. Сушка смолы продолжается до получения прозрачной пробы смолы при 20-25 °С. Готовая смола сливается в алюминиевую тару.

В зависимости от молярного соотношения исходных компонентов конечные продукты могут быть жидкими, вязкими и твердыми.

В связи с тем, что промывку жидкой (низкомолекулярной) смолы производить значительно легче, чем вязкой (высокомолекулярной), сначала получают низкомолекулярные смолы, которые затем сплавляют с необходимым по расчету количеством дифенилолпропана и при этом получают необходимые высокомолекулярные смолы.

Свойства эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой жидкие, вязкие или твердые прозрачные термопластичные продукты от светлого до темно-коричневого цвета. Они легко растворяются в ароматических растворителях, сложных эфирах, ацетоне, но не образуют пленок, так как не твердеют в тонком слое (пленка остается термопластичной).

Эпоксидные смолы стойки к действию галогенов, кислот, щелочей, обладают высокой адгезией к металлам. Из эпоксидных смол готовят различные виды клея, пластмассы, электроизоляционные лаки, текстолит (стекло- и углепластики), заливочные компаунды и пластоцементы. Следующие свойства имеет чистая, не модифицированная смола без наполнителей.

Модуль эластичности:

$$E \approx 3000 - 4500 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Предел прочности:

$$R \approx 80 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Плотность:

$$\rho \approx 1,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Эпоксидные смолы по своему строению являются простыми полиэфирами, имеющими по концам эпоксигруппы, которые являются весьма реакционноспособными (рисунок 32).



Наиболее ценным свойством эпоксидных смол является способность образовывать трехмерные сшитые структуры. При действии на эпоксидные смолы соединений, содержащих подвижный атом водорода, они способны отверждаться с образованием неплавких и нерастворимых продуктов, обладающих высокими физико-техническими свойствами:

- высокой адгезией к поверхности материала, на которой они отвердевают;
- высокими диэлектрическими свойствами;
- высокой механической прочностью;
- хорошей химостойкостью и водостойкостью;
- при отверждении не выделяют летучих продуктов и отличаются малой усадкой (2-2,5 %).

Таким образом, термореактивными являются не сами эпоксидные смолы, а их смеси с отвердителями и катализаторами.

Содержание эпоксигрупп в смоле является одной из важнейших характеристик эпоксидных смол, определяющей количество отвердителя, необходимого для отверждения смолы. Основные свойства неотвержденных эпоксидных смол, выпускаемых на отечественном рынке, приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Свойства некоторых эпоксидных смол

Марка смолы	Температура размягчения, °С	Содержание эпоксигрупп, %	Средняя молекулярная масса смолы
ЭД-5	Жидкая		370-450
ЭД-6	Вязкая	14-18	450-600
ЭД-П	Густая, почти твёрдая	11-14	600-750
ЭД-Л	40-60	8-11	750-1000
ЭД-40	30	13,6-15,1	600
ЭД-41	76-80	6,8-8,3	1000
ЭД-44	84-87	4,5-5,7	1600
ЭД-49	96-105	1,5-3,4	3000

Высокие физико-технические свойства эпоксидных смол, отличающие их от многих остальных смол, определяются строением их молекулы, а главным образом – наличием эпоксигруппы.

Отверждение эпоксидных смол

Для отверждения эпоксидных смол применяются соединения двух типов:

1. Кислые отвердители, к которым относятся различные дикарбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофталеовый ангидрид, эндикангидрид, додеценилантарный ангидрид). Для отверждения эпоксидных смол этими отвердителями требуется повышенная температура 100-200 °С, поэтому данный вид отвердителей называется отвердителями горячего отверждения.

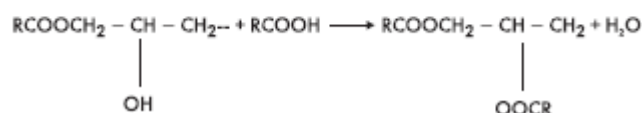
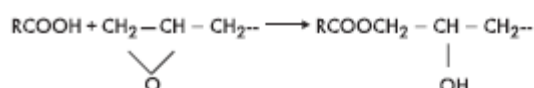
2. Аминные отвердители, к которым относятся различные амины (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, метафенилендиамин).

Отверждение аминами (кроме некоторых, как, например, триэтаноламин, дициандиамид) происходит при нормальной температуре или небольшом нагреве (70-80 °С). Поэтому эта группа называется отвердителями холодного отверждения.

Наиболее высокие физико-технические свойства композиции получают при горячем отверждении.

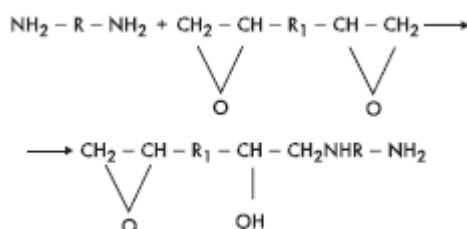
Взаимодействие эпоксидных смол с различными отвердителями

Взаимодействие кислоты с эпоксидной группой:



Процесс отверждения проходит с раскрытием эпоксигруппы и образованием сначала гидроксильной группы, а затем эфирной группы, то есть происходит процесс этерификации смолы и образования трехмерного полимера.

Применение аминных отвердителей:



Амины также реагируют с раскрытием эпоксигруппы и образованием гидроксила, а затем образуют более сложные пространственные полимеры. Амины реагируют со смолой довольно активно, поэтому добавление их должно производиться незадолго перед употреблением смолы. Количество вводимых отвердителей в эпоксидную смолу определяется в зависимости от содержания эпоксигрупп или от эпоксидного числа согласно формуле

$$A = \frac{M_o}{M_g} K \text{ или } A = \frac{M_o}{43} K$$

где A – количество отвердителя на 100 г смолы;

M_o – молекулярная масса отвердителя;

M_g – молекулярная масса эпоксигруппы, равная 43;

K – эпоксидное число данной смолы.

В случае применения аминных отвердителей в эту формулу вводится поправочный коэффициент n (количество активных атомов водорода, содержащихся в аминных группах отвердителей), и формула принимает вид:

$$A = \frac{M_o \times K}{M_s \times n}$$

Физико-механические и диэлектрические свойства отвержденных эпоксидных смол могут изменяться в широких пределах в зависимости от введения в эпоксидную композицию дополнительно еще целого ряда компонентов (пластификаторов, наполнителей, разбавителей).

Пластификаторы и модификаторы (дибутилфталат, тиокол, полиэфир) повышают эластичность и ударную прочность, снижают вязкость, улучшают морозостойкость эпоксидных композиций, но одновременно с этим снижают теплостойкость, адгезионные свойства, влагостойкость, а главное, диэлектрические свойства.

Наполнители (кварцевый песок, маршалит, асбест) повышают твердость и теплостойкость композиции, уменьшают усадку при отверждении, увеличивают теплопроводность, уменьшают термический коэффициент расширения, а также снижают стоимость композиции.

Разбавители и растворители эпоксидных композиций – ненасыщенные мономерные соединения (стирол, жидкий полиэфиракрилат ТГМ-3 и алифатические эпоксидные смолы ДЭГ-1, МЭГ-1) являются сами полимеризующимися веществами и, полимеризуясь при тех же условиях, вступают во взаимодействие с основной композицией, образуя твердый раствор одного полимера в другом. В большинстве случаев наличие таких разбавителей («активных разбавителей») при составлении эпоксидных композиций вызывается крайней необходимостью (например, без них невозможно получение низковязких текучих композиций с необходимыми технологическими свойствами).

В некоторых случаях при изготовлении из эпоксидных композиций электроизоляционных лаков в композицию вводят обычные растворители (толуол, ксилол, этилцеллозольв, ацетон).

Кроме вышеупомянутых отвердителей кислотного и аминного типов, для отверждения эпоксидных смол применяются отвердители в виде различных синтетических смол. Наиболее интересными и имеющими широкое применение являются фенолоформальдегидные, полиэфирные, меламино- и мочевиноформальдегидные и полиамидные смолы.

Отверждение эпоксидных смол фенолоформальдегидными полимерами происходит за счет гидроксильной группы –ОН. Отверждение происходит при 150-160 °С. Полученная композиция (эпоксидно-бакелитовая или эпоксидно-фенольная) обладает очень высокими диэлектрическими, а особенно механическими свойствами, водостойкостью и нагревостойкостью. Эти эпоксидные композиции широко применяются для производства электроизоляционных лаков, клеев.

Отверждение эпоксидных смол полиэфирами происходит благодаря наличию в молекулах полиэфира карбоксильной группы –СООН. Примером может служить отверждение эпоксидной смолы кислой полиэфирной смолой, получаемой в результате конденсации глицерина и адипиновой кислоты (глицерин адипината). Отверждение происходит при 120-150 °С. Полученная

композиция обладает хорошей эластичностью, механическими и электрическими свойствами.

Эпоксидно-полиэфирные композиции применяются для изготовления электроизоляционных эпоксидно-полиэфирных лаков и компаундов.

Отверждение эпоксидных смол полиамидами происходит благодаря присутствию в молекуле полиамида активных групп $-NH_2$ и $=NH$. Отверждение композиций происходит при 20-100 °С. Эти композиции обладают хорошей эластичностью, имеют высокую ударную прочность, но невысокие диэлектрические свойства. Применяются для изготовления лаков, клеев, компаундов.

Полисульфидные смолы (тиоколы) также применяются для отверждения эпоксидных смол. Полученные композиции обладают высокой эластичностью, ударной прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Применяются для изготовления эластичных заливочных компаундов.

Лаки и компаунды на основе эпоксидных смол

На основе эпоксидных смол изготавливаются различные лаки, компаунды и эмали горячей и воздушной сушки. Широкое применение получил эпоксидно-полиэфирный пропиточный лак ПЭ-933 на основе продукта сополимеризации терефталевого и адипинового полиэфиров и эпоксидной смолы Э-40. В готовый лак вводится бутоксикрезолоформальдегидная смола РБ в количестве 5 %.

Свойства этого лака позволяют применять его в качестве пропиточного для обмоток машин с изоляцией класса F.

В пропиточном эпоксидном лаке на основе смолы ЭД-6 и отвердителя малеинового ангидрида в качестве растворителя служит толуол. Лак этот применяется для пропитки плетеных стержней турбогенераторов с целью цементирования витковой изоляции. Малеиновый ангидрид может быть заменен на метилтетрагидрофталевого ангидрид – менее летучий и токсичный материал. Время отверждения этого лака при этом несколько увеличивается. На основе этого же лака изготавливают обмазочный компаунд путем введения наполнителя – мелковолокнутого асбеста. Этот компаунд в виде изоляционной замазки применяется для выравнивания переходов при изготовлении плетеных стержней турбогенераторов и других целей.

В качестве покровных лаков разработан лак ЭП-96 на основе эпоксидной смолы Э-40 в композиции с адипиновой кислотой и крезолоформальдегидной смолой. На основе этого лака и пигментов изготавливается эмаль ЭП-91 темно-зеленого цвета.

Эмаль предназначена для покрытий различных электротехнических и радиотехнических конструкций и приборов. Она обладает хорошими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами. Пленка этой эмали после сушки устойчива к воздействию воды, масла, ароматических растворителей и тропического климата.

Основой эмали ЭП-92 является композиция из эпоксидной смолы Э-41 с меламиноформальдегидной и алкидной смолами.

В качестве клеящего лака для изготовления теплостойкого и высокопрочного стеклотекстолита (СТЭФ), а также клеящего состава при изготовлении изоляции роторных катушек турбогенераторов применяется лак, разработанный на основе эпоксидной и фенолоформальдегидной смолы (лак ИФ/ЭП-70).

На основе эпоксидной смолы разработано большое количество клеев горячего и холодного отверждения с различными наполнителями (и без них).

Эпоксидные смолы в сочетании с полиэфирными и мономерными соединениями (стирол), а также эпоксидно-полиэфирные композиции в сочетании с полиэфиракрилатами находят применение в качестве пропиточных составов при изготовлении высоковольтной изоляции обмоток стержней турбогенераторов.

Эпоксидно-полиэфирные композиции с введением наполнителей широко применяются для изготовления заливочных компаундов для литой изоляции обмоток электрических машин, аппаратов, трансформаторов. На основе эпоксидно-полиэфирных композиций с введением наполнителей изготавливаются обмазочные компаунды горячего и холодного отверждения, обладающие высокой механической прочностью.

Применение

Структура общего объема потребления эпоксидных смол, %:

1 – автомобильная промышленность, судостроение, окраска консервной тары и аэрозольных упаковок, порошковые краски, химическая и нефтехимическая промышленность – 45 %;

2 – промышленное и гражданское строительство – 20 %;

3 – электротехническая промышленность – 12 %;

4 – электроника и композитные материалы – 15 %;

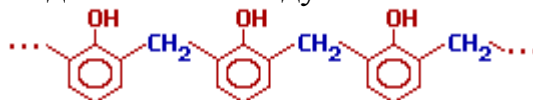
5 – другие отрасли – 8 %.

14 ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Первый в мире процесс промышленного производства полностью синтетического полимера был запатентован Л. Бакеландом в 1907 г. Л. Бакеланд запатентовал т.н. бакелитовую смолу – продукт конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в трехмерный полимер. В течение десятилетий бакелит использовался в качестве материала для корпусов электротехнических приборов, сейчас используется как связующее и адгезив. Первооткрывателем же реакции между фенолом и формальдегидом был А. Байер, наблюдавший образование смолы в этой реакции еще в 1872 г, но он результатом не заинтересовался. Начиная с 1940-х и до середины 1970-х гг. в связи с появлением новых видов пластмасс доля фенольных смол быстро сокращалась. Но начиная с 1975 г. вновь начался стремительный рост производства этих полимеров для нужд авиации, ракетной техники, космонавтики и др., а также в связи с падением запасов нефти. Дело в том, что фенол получают из каменного угля, запасы которого несравненно превосходят запасы нефти. Кроме того, на основе фенолформальдегидных смол существует большой ассортимент материалов для нужд теплоизоляции (ДСП, ДВП), что стало актуальным в борьбе с энергетическим кризисом.

Фенолформальдегидные смолы $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$.

Реакция проводится в присутствии кислых (соляная, серная, щавелевая и другие кислоты) или щелочных катализаторов (аммиак, гидроксид натрия, гидроксид бария). При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер – новолак, цепь которого содержит приблизительно 10 фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми мостиками:



Фенолоформальдегидные полимеры применяются в виде прессовочных композиций с различными наполнителями, а также в производстве лаков и клея.

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом примененного катализатора (кислый, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов – **новолачные** и **резольные**.

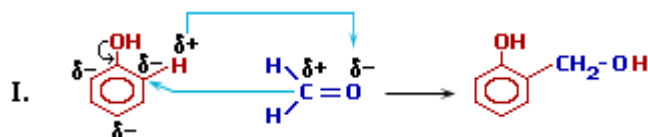
Новолачные смолы сохраняют способность плавиться и растворяться после многократного нагревания до температуры, принятой при прессовании изделий из фенопластов.

Резольные смолы при нагревании и длительном хранении даже при обычной температуре переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

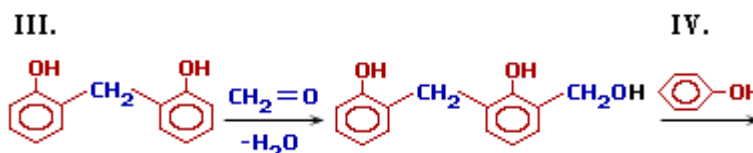
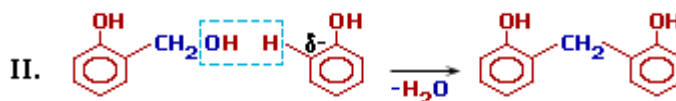
Получение

Взаимодействие фенола с формальдегидом идет по схеме:

Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E),
для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).

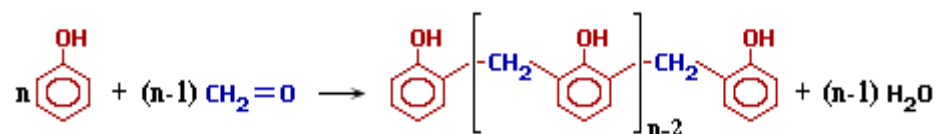


и так далее ...

Роль реакционноспособных функциональных групп в этих соединениях играют: в феноле – три С–Н-связи в орто- и пара-положениях (легче идет замещение в двух орто-положениях);

в формальдегиде – двойная связь $C=O$, способная к присоединению по атомам С и О.

Это определяет возможность образования цепных макромолекул по схеме поликонденсации:



Производство фенолформальдегидных смол

Получение фенолформальдегидных смол резольного типа осуществляют по технологической схеме, показанной на рисунке 33.

Исходное сырье дозируется весовыми или объемными мерниками. Конденсацию проводят в реакторах, снабженных мешалками, холодильниками и приборами (термометры, манометры, вакуумметры), позволяющими контролировать процесс.

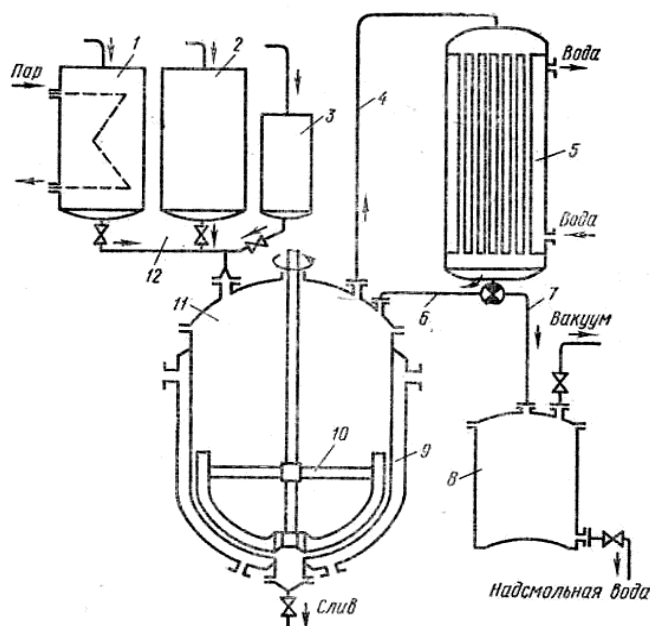


Рисунок 33 – Технологическая схема производства фенолформальдегидных смол: 1 – мерник фенола, 2 – мерник формалина, 3 – мерник катализатора, 4, 6, 7, 12 – трубопроводы, 5 – холодильник, 8 – вакуум-сборник, 9 – паровая рубашка, 10 – мешалка, 11 – реактор

Процесс конденсации фенольных смол в щелочной среде происходит следующим образом.

В рубашку 9 реактора пускают пар и нагревают реактор до 40-45°C. В реактор 11 загружают расплавленный фенол или жидкие фенолы (фенольную фракцию, трикрезол и др.) из мерника 1 по трубопроводу 12, а затем при работающей мешалке 10 раствор едкого натра или другого щелочного катализатора из мерника 3. Перемешивание продолжают 20-40 мин. Затем включают холодильник 5 на обратное действие, т.е. конденсат может по трубопроводу 4, холодильнику 5 и трубопроводу 6 вернуться в рубашку 9. При работающей мешалке загружают воду и формалин из мерника 2.

Смесь нагревают до тех пор, пока температура не достигнет 50-70 °С, после чего обогрев выключают. Так как процесс взаимодействия фенола с формальдегидом протекает с большим выделением тепла (реакция экзотермическая), для поддержания температуры в требуемых пределах периодически вводят в рубашку реактора холодную воду для охлаждения.

После выдержки реакционной смеси, которая соответствует периоду образования первичных продуктов и их частичной поликонденсации, для большинства смол температуру реакции повышают до кипения (96-98 °С).

При этом следят, чтобы кипение реакционной массы было равномерным и не бурным. Интенсивность кипения регулируют периодической подачей в рубашку реактора пара или холодной воды.

В процессе кипения ускоряется поликонденсация первичных соединений, снижается содержание свободного фенола и формальдегида в смоле, нарастает ее вязкость. Последующие операции представляют собой различной продолжительности выдержки смолы при температуре 70-90 °С до получе-

ния требуемой вязкости. Затем в рубашку реактора подают холодную воду и охлаждают смолу до температуры 20-30 °С, после чего сливают ее в приемники. Для получения повышенной концентрации и вязкости смолу подвергают частичному обезвоживанию в вакууме. Для этого переключают холодильник на прямое действие по трубопроводам 4 и 7, включают вакуум-насос через вакуум-сборник 8. Вакуум-сушку смолы ведут при 70-75 °С и разрежении не менее 480-500 мм рт.ст.

По окончании вакуум-сушки включают обратный холодильник и охлаждают полученную смолу до 20-30 °С. По внешнему виду клеящие фенолформальдегидные смолы представляют собой прозрачные жидкости различной вязкости, от светло-янтарного до темно-вишневого цвета. Они обладают специфическим фенольным запахом.

Новолачные смолы

При изготовлении фенолформальдегидных смол применяют синтетический фенол, а также фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, трикрезол, ксиленолы). Помимо перечисленных фенолов применяют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилино-формальдегидная смола). Формальдегид иногда частично или полностью заменяют фурфуролом.

Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов при избытке фенола.

Технологический процесс получения твердой новолачной смолы, состоит из стадий конденсации и сушки проводимых, как правило, в одном аппарате.

В смесь фенола с формальдегидом вводят такое количество кислого катализатора, чтобы величина рН реакционной смеси составляла 1,6-2,3. Смесь при постоянном перемешивании нагревают до кипения в течение 40-60 минут при атмосферном давлении (реже в вакууме) с включенным обратным холодильником. Через 20 минут после начала кипения в аппарат вводят дополнительную порцию катализатора (0,056 вес. част. кислоты на 100 вес. частей фенола). Кипячение смеси при 95-98 °С продолжают еще 1-1,5 часа. По достижению удельного веса смеси, близкого к 1,2 г/см³, конденсацию смолы считают в основном законченной, включают прямой холодильник и начинают сушку, при остаточном давлении не выше 300 мм.рт.ст., обогревая аппарат паром 5-8 ат. Сушку продолжают до достижения температуры каплепадения смолы 95-105 °С. После этого смолу сливают из аппарата и охлаждают.

В новолачные смолы часто добавляют смазывающие вещества (олеиновая кислота) и красители.

Феноло-формальдегидная новолачная смола в твердом состоянии имеет цвет от светло- до темно коричневого, удельный вес ее около 1,2 г/см. Такая смола способна многократно плавиться и вновь затвердевать, хорошо растворяется в спирте и многих растворителях. Переход смолы из нерасплавленного состояния при 150-200 °С в неплавкое и нерастворимое состояние в отсутствии отвердителя происходит очень медленно.

Температура плавления, вязкость и скорость отверждения новолачных смол изменяется с течением времени очень медленно. Поэтому такие смолы можно хранить в течение нескольких месяцев при любой температуре.

Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств, главным образом, уротропина (гексаметиленetetрамин).

Резольные смолы

В отличие от новолачных смол разные марки резольных смол обладают несходными свойствами и имеют различное назначение. Часто одну марку резольной смолы не удастся полноценно заменить другой.

Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных (фенолы, смеси фенола с анилином, формальдегид). Катализатором служат щелочи и основания, едкий натр, гидроксид бария, аммиак, оксид магния.

В производстве резольные смолы применяются в твердом и жидком состоянии. Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Такие смеси, содержащие до 35 % воды, называются эмульсионными смолами. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с влажностью не больше 20 %) называют жидкими смолами.

Вязкость эмульсионных смол колеблется в пределах 500-1800 сантипуаз, жидких смол – в пределах 500-1200 сантипуаз.

Твердые резольные смолы по внешнему виду мало отличаются от твердых новолачных смол. Технологический процесс получения твердых резольных смол во многом аналогичен получению новолачных смол. Конденсацию и сушку проводят в одном аппарате. Конденсация, как правило, происходит при температуре кипения реакционной смеси, в течение определенного времени, установленного для каждой марки смолы, сушку проводят при остаточном давлении не выше 200 мм.рт.ст. Процесс сушки контролируют, определяя скорость отверждения смолы на плитке.

Готовую смолу сливают из аппарата возможно быстрее и охлаждают в тонком слое во избежание ее отверждения.

Важнейшим показателем качества эмульсионных и жидких резольных смол является вязкость, которая резко уменьшается с ростом температуры.

Хранение резольных смол допускается лишь в течение короткого времени (2-3 дня после изготовления), так как при хранении сравнительно быстро возрастает вязкость эмульсионных и жидких смол, а также температура каплепадения и скорость отверждения твердых смол.

Важным показателем является хрупкость твердых резольных смол. Смолы, температура каплепадения и скорость отверждения которых соответствует техническим условиям, иногда обладают недостаточной хрупкостью. Тогда они плохо поддаются измельчению, а в измельченном состоянии быстро слеживаются.

Резольные смолы измельчают на таком же оборудовании, что и новолачные смолы. Так как измельченная резольная смола даже при хорошей хрупкости быстро слеживается, хранить ее в таком состоянии не следует.

Наиболее удобной тарой для внутризаводского транспортирования твердых резольных смол при раздельном расположении производства смолы являются мешки из толстой, пыленепроницаемой ткани (бельтинг), а для эмульсионных смол – стандартные металлические бочки.

Для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств.

В процессе отверждения резольных смол различают три стадии:

В стадии А (резол) смола сохраняет способность плавиться и растворяться.

В стадии В (резитол) смола уже практически не плавится, но еще способна набухать в соответствующих растворителях.

В стадии С резит (смола) неплавка и даже не набухает в растворителях.

Свойства

Фенолформальдегидные смолы обладают следующими ценными свойствами:

- механическая устойчивость, прочность
- коррозионная устойчивость
- тепло-, водо- и кислотостойкость
- высокие электроизоляционные свойства
- отличная растворимость в алифатических и ароматических углеводородах, хлорсодержащих растворителях и кетонах

Применение

Из фенолформальдегидного полимера, добавляя различные наполнители, получают фенолформальдегидные пластмассы, так называемые фенопласты. Их применение очень широко. Это: шарикоподшипники, шестерни и тормозные накладки для машин; хороший электроизоляционный материал в радио- и электротехнике. Изготавливают детали больших размеров, телефонные аппараты, электрические контактные платы. Для склеивания пенополистирольных плит, применяемых для изготовления моделей в литейном производстве.

Применяются для получения пластических масс (отвержденные смолы называют резитами, отвержденные в присутствии нефтяных сульфокислот – карболитами, молочной кислоты – неолейкоритами), синтетических клеев, лаков, выключателей, тормозных накладок, подшипников, так же широко используется в изготовлении шаров для бильярда.

15 НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

В природе синтез полимеров осуществляется по другим механизмам – при невысоких температурах, при отсутствии давления и токсичных растворителей, как правило, в водных средах. В связи с этим в данной главе рассмотрены схемы получения биополимеров в живых системах. Фирма Гудьер вместе с биоинженерной компанией ведут работы по получению полиизопренового каучука методом генной инженерии. НК синтезируется в изолированных тканях (или бактериях) в специальных реакторах.

Изопрен, являющийся мономерной единицей изопреновых биополимеров, относится к одноименному классу изопреноидов – веществ вторичного происхождения, объединяющих свыше 50 тысяч разнообразных метаболитов. Основным элементом изопреноидов является пятиуглеродный мономер (C_5) – изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен. Поскольку каучук представляет собой биополимер, то для его формирования в растениях под действием целого ансамбля ферментов при участии ряда белковых факторов из мономерных единиц происходит образование высокополимерных молекул. Ключевой молекулой изопреноидного метаболизма является изопентенилпирофосфат (IPP), который может нарабатываться как мевалонатным (ядерным или эукариотическим), так и метилэритритолфосфатным (пластидным или прокариотическим) путем. После образования IPP с него начинаются пути метаболизма каротиноидов, терпеноидов, биосинтез хинонов, стероидов, зеатина и других соединений.

На рисунке 34 изображены MEV (мевалонатный) и MEP (метилэритритолфосфатный) пути образования каучука (полиизопрена) в растениях.

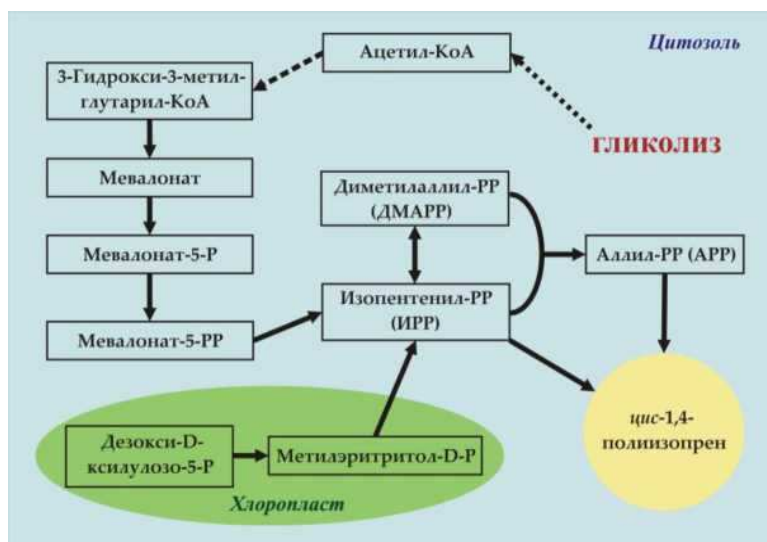


Рисунок 34 – Цитоплазматический и пластидный пути метаболизма изопентенилпирофосфата – ключевого соединения в биосинтезе натурального каучука.

Стартовыми молекулами в ядерном пути служит ацетил коэнзим А, а в пластидном – глицеральдегидфосфат, и в обоих не обходится без пирувата. Полимеризация осуществляется путем конденсации, в ходе которой выделя-

ются пирофосфат и протон за счет алкилирования аллильного пирофосфата (электрофила), тогда как нуклеофилом служит IPR. Ключевым ферментом биосинтеза каучука (полиизопрена) является так называемая магнийзависимая каучуктрансфераза из класса *цис*-пренилтрансфераз, связанная с мембраной каучуковой частицы, но начинается синтез с находящейся в свободном состоянии транс-пренилтрансферазы. IPR и его стереоизомер DMAPP (диметилаллилпирофосфат) объединяются с образованием ряда аллильных пирофосфатов – геранил пирофосфата (C₁₀), фарнезил пирофосфата (C₁₅), геранилгеранил пирофосфата (C₃₀), служащих в качестве затравок при дальнейшем синтезе как *цис*-1,4-полиизопрена (каучука), так и других изопреноидных соединений. В синтезе каучукового полимера задействован целый комплекс из ферментов и прочих белков (оказывающихся в итоговом каучуке-сырце, а затем и в резине), в результате чего формируются особые гидрофобные каучуковые полимерные частицы, локализующиеся или в латексе или в паренхимных клетках в зависимости от типа латексонакопления, присущего конкретному виду растения. В состав таких каучуковых частиц, помимо самого полиизопрена, входят жирные кислоты, фосфолипиды и стеролы, а также некоторое количество разнообразных белков, в том числе гликозилированных, спектр которых фактически уникален для каждого каучуконосного вида.

Именно присутствие значительных количеств белков придает натуральному каучуку ту или иную степень аллергенности. Таким образом, добываемый из растений каучук не является чистым химическим веществом, а несет составные части, представленные целым комплексом различных соединений разного молекулярного веса и природы, на что еще в 1826 г. указал М.Фарадей.

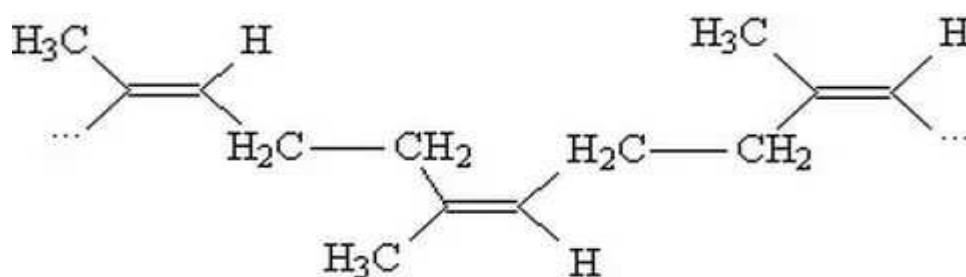
Первое знакомство человека с каучуком произошло в XV веке. На острове Гаити Христофор Колумб и его спутники видели ритуальные игры туземцев с мячами из эластичной древесной смолы. По запискам Шарлю Мари де ля Кондамина, опубликованным в 1735 г. европейцы узнали, что дерево, из которого добывается каучук, на языке перуанских индейцев называется «Неве». При надрезании коры дерева выделяется сок, который по-испански назван латексом. Латекс применяли для пропитки тканей.

В начале XIX века началось исследование каучука. В 1823 г. англичанин Карл Макинтош организовал производство непромокаемых прорезиненных тканей и плащей на их основе. Англичанин Томас Гэнкок в 1826 г. открыл явление пластикации каучука. Потом в пластифицированный каучук стали вводить различные добавки и возникла технология наполненных резиновых смесей. В 1839 г. Американец Чарльз Гудьир открыл способ получения нелипкой прочной резины путем нагревания каучука с оксидом свинца и серой. Процесс был назван вулканизацией. Во второй половине XIX века спрос на натуральный каучук быстро нарастает. В 1890-е гг. появляются первые каучуковые шины. Возникает большое количество каучуковых плантаций в раз-

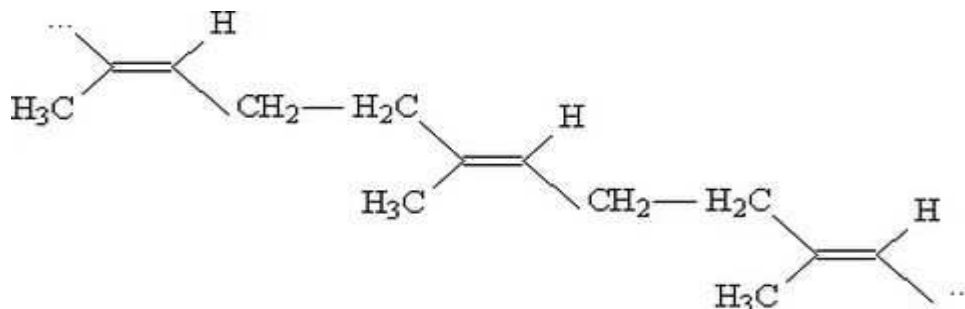
личных жарких странах (в настоящее время Индонезия и Малайзия) лидируют в производстве натурального каучука.

Натуральный каучук получают из млечного сока тропического дерева гевеи бразильской или из других растений, где он содержится в виде отдельных включений в клетках коры или листьев. По некоторым оценкам растений, вырабатывающих латекс и относящихся к различным семействам, насчитывается более 20 тысяч видов, но далеко не все из них способны образовывать натуральный каучук, тем более высокого качества и в должном количестве. Основным продуцентом натурального каучука в настоящее время служит бразильская гевея *Hevea brasiliensis* и лишь незначительное его количество медицинского назначения производится из мексиканского кустарника гваюлы *Parthenium argentatum*. Считается, что гевея относится к группе растений, с помощью человека изменивших весь мир. Однако существует еще целый ряд видов растений, потенциально способных составить конкуренцию этому признанному продуценту каучука. Интерес к альтернативным источникам природного каучука объясняется многими причинами, среди которых желание стран, каучук не имеющих, но активно использующих его в своей промышленности, максимально освободиться от импорта этого стратегического сырья. Еще одна причина кроется в боязни, что плантации гевеи в Юго-Восточной Азии повторят судьбу бразильских плантаций, если до них доберется аскомицет, способный за короткий срок «выкосить» массу деревьев. Наконец, гевейный каучук не самый подходящий для изделий медицинского назначения, поскольку содержит довольно много сопутствующих белков, являющихся сильными аллергенами.

Хотя во второй половине двадцатого столетия, химический синтез искусственного каучука по масштабам довольно значительно опередил добычу натурального, но последний имеет ряд важных преимуществ, благодаря которым его производство продолжает неуклонно расти, а в последние годы и опережающими темпами. Например, авиационные шины современных самолетов не могут изготавливаться из искусственного каучука, поскольку он не выдерживает столь значительных нагрузок. Таким образом, натуральный каучук, являющийся важнейшим биополимером растительного происхождения и представляющий собой цис-1,4-полиизопрен, был и остается стратегическим сырьем, имеющим, в том числе и оборонное значение.



Другому полимеру - *транс*-1,4-полиизопрену, представляющему собой гуттаперчу, и некоторым другим изопрен-содержащим каучукам из таких растений экономически нецелесообразно.



Латекс извлекают подсочкой гевеи, достигшей пятилетнего возраста. Одно дерево дает в среднем 2-3 кг каучука в год.

Для получения каучука латекс подвергают желатинированию (свертыванию), добавляют муравьиную или уксусную кислоту, промывают водой и прокатывают в листы, которые затем копят.

Натуральный каучук подразделяют на 8 типов, включающих 35 сортов.

Наиболее ценным и распространенным типом натурального каучука является *смокед-шит* (копченый лист), изготавливаемый в виде более или менее прозрачных листов янтарного цвета с рифленой поверхностью.

Менее распространенный тип – *светлый креп*. При его получении к млечному соку перед желатинированием добавляют для отбеливания бисульфит натрия. Листы такого каучука непрозрачны, имеют кремовый оттенок.

Наименее ценный тип – *пара-каучук*, добываемый из дикорастущей гевеи старинным кустарным способом.

Широкое использование натурального каучука началось с 1839 г., когда была открыта его способность вулканизироваться, т. е. превращаться в резину.

В настоящее время основная масса натурального каучука перерабатывается в резину. Кроме этого, он используется для получения клеев и лаков (растворы в бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде), как заменитель гуттаперчи, в качестве присадки к смазочным маслам, для производства пластмасс, прочной упаковки для пищевых продуктов и других целей.

Синтетический каучук с 30-х годов нынешнего столетия вытесняет натуральный. Это обусловлено более высокими качественными характеристиками последних и экономической эффективностью их производства, широкой доступностью и дешевизной используемого сырья, а также растущими потребностями, удовлетворить которые за счет натурального каучука не представляется возможным.

Однако производство и потребление натурального каучука по-прежнему перспективно. Это объясняется тем, что синтетический каучук не может использоваться без добавок натурального, особенно для получения резиновых технических изделий максимальной прочности, твердости, эластичности и износостойкости, а также истощением запасов нефти и ее удорожа-

нием (для производства современной шины необходимо 30 л нефти, в том числе 20 л – в качестве сырья и 10 л – в качестве энергетического топлива). Альтернативой этому является доказанная возможность использования в качестве сырья для производства синтетических каучуков угля.

Физические и химические свойства натурального каучука

Природный необработанный (сырой) каучук – белый или бесцветный углеводород. Натуральный каучук – аморфное, способное кристаллизироваться твёрдое тело. Его плотность 910-920 кг/м³, морозостойкость (температура стеклования) – 70 °С, теплостойкость плюс 200 °С. В воде, спирте, ацетоне, жирных кислотах практически не растворяется и не набухает. Растворим в бензине, бензоле, толуоле, ксилоле, сероуглероде. Растяжение натурального каучука сопровождается выделением, сжатие – поглощением тепла. Необратимая часть теплового эффекта – причина нагрева натурального каучука и резин, изготавливаемых на его основе. Так, температура массивных резиновых шин при больших скоростях может достигать плюс 200 °С. При температуре жидкого воздуха минус 195 °С он жёсткий и прозрачный; от 0 до 10 °С – хрупкий и уже непрозрачный, а при 20 °С – мягкий, упругий и полупрозрачный. При нагреве свыше 50 °С он становится пластичным и липким; при температуре 80 °С натуральный каучук теряет эластичность; при 120 °С – превращается в смолоподобную жидкость, после застывания которой уже невозможно получить первоначальный продукт. Если поднять температуру до 200 – 250 °С, то каучук разлагается с образованием ряда газообразных и жидких продуктов.

Каучук легко вступает в химические реакции с целым рядом веществ: кислородом (O₂), водородом (H₂), галогенами (Cl₂, Br₂), серой (S) и другими. Эта высокая реакционная способность каучука объясняется его ненасыщенной химической природой. Особенно хорошо реакции проходят в растворах каучука, в которых каучук находится в виде молекул сравнительно крупных коллоидных частиц. Почти все химические реакции приводят к изменению физических и химических свойств каучука: растворимости, прочности, эластичности и других. Взаимодействие натурального каучука с кислородом, озоном и другими окисляющими агентами приводит к его старению, т. е. снижению пластичности, повышению хрупкости, появлению трещин. Внедряясь в сложные и большие молекулы каучука, молекулы кислорода разрывают их на более мелкие, и каучук, разрушаясь, становится хрупким и теряет свои ценные технические свойства.

Натуральный каучук однороден по своей молекулярной структуре, отличается высокими физическими свойствами, а также технологическими, то есть, способностью обрабатываться на оборудовании заводов резиновой промышленности.

Особенно важным и специфическим свойством каучука является его эластичность (упругость) – способность каучука восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия сил, вызвавших деформацию. НК высокоэластичный продукт, обладает при действии даже малых усилий

обратимой деформацией растяжения до 1000 %, а у обычных твёрдых тел эта величина не превышает 1%. Эластичность каучука сохраняется в широких температурных пределах, и это является характерным его свойством. Но при долгом хранении каучук твердеет.

НК хороший диэлектрик, он имеет низкую водо- и газопроницаемость. Теплопроводность каучука в 100 раз меньше теплопроводности стали. Наряду с эластичностью, каучук ещё и пластичен – он сохраняет форму, приобретённую под действием внешних сил. Пластичность каучука, проявляющаяся при нагревании и механической обработке, является одним из отличительных свойств каучука. Так как каучуку присущи эластические и пластические свойства, то его часто называют пластоэластическим материалом.

При охлаждении или растяжении натурального каучука наблюдается переход его из аморфного в кристаллическое состояние (кристаллизация). Процесс происходит не мгновенно, а во времени. При этом в случае растяжения каучук нагревается за счёт выделяющейся теплоты кристаллизации. Кристаллы каучука очень малы, они лишены чётких граней и определённой геометрической формы. При температуре около минус 70 °С каучук полностью теряет эластичность и превращается в стеклообразную массу. Вообще все каучуки, как аморфные материалы, могут находиться в трёх физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Высокоэластическое состояние для каучука наиболее типично.

Строение натурального каучука

Натуральный каучук, являющийся важнейшим биополимером растительного происхождения, представляет собой *цис*-1,4-полиизопрен, хотя некоторое время считалось, что он содержит $C=C$ связи только в *транс*-конфигурации. Структура молекул натуральных полиизопреновых каучуков изображена на рисунке 35. Каучук представляет собой биополимер, начинающийся с диметилаллильной группы, за которой сначала следует три мономерных остатка с *транс*- $C=C$ связью, далее располагаются от 100 до 50000 мономерных остатка с *цис*- $C=C$ связью, а на конце молекул находится терминирующая гидроксигруппа.

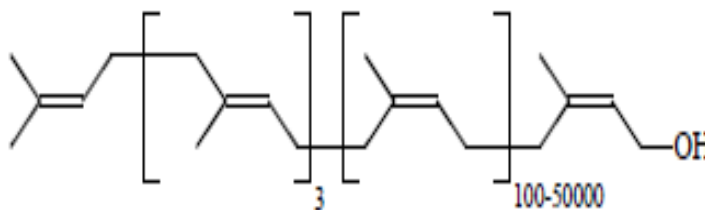


Рисунок 35 – Структурная формула натурального каучука

Таким образом, у большинства полиизопреновых каучуков только три мономерных звена, служащие затравкой для дальнейшей полимеризации имеют *транс*- $C=C$ связи. Безусловно, эта часть молекулы каучука не оказывает влияния на физико-механические свойства данного биополимера ввиду

малого удельного веса ее доли. Наличие специальной терминирующей группы означает, что биосинтез каучука не прерывается сам по себе в любой момент полимеризации, а заканчивается «осознанно», хотя и не имеет матричной природы. При этом нет четких различий в степени полимеризации цепей каучука ни между видами, ни внутри одного вида растений.

Длинную молекулу каучука можно было бы наблюдать непосредственно при помощи современных микроскопов, но это не удаётся, так как цепочка слишком тонка: диаметр её, соответствующий диаметру одной молекулы, составляет примерно $2 \cdot 10^{-10}$ м. Если макромолекулу каучука растянуть до предела, то она будет иметь вид зигзага, что объясняется характером химических связей между атомами углерода, составляющими скелет молекулы.

Звенья молекулы каучука могут вращаться не беспрепятственно в любом направлении, а ограничено – только вокруг одинарных связей. Тепловые колебания звеньев заставляют молекулу изгибаться, при этом концы её в спокойном состоянии сближены. При растяжении каучука концы молекул раздвигаются и молекулы ориентируются по направлению растягивающего усилия. Если устранить усилие, вызвавшее растяжение каучука, то концы его молекул вновь сближаются и образец принимает первоначальную форму и размеры.

Принципиальные различия в структуре изопреновых полимеров с *цис*- и *транс*-связями продемонстрированы на рисунке 36, при этом наибольшей эластичностью обладают *цис*-формы (каучуки), тогда как *транс*-формы (гуттаперча, балата), содержащие около 80 % *транс*-связей, характеризуются существенно меньшей эластичностью

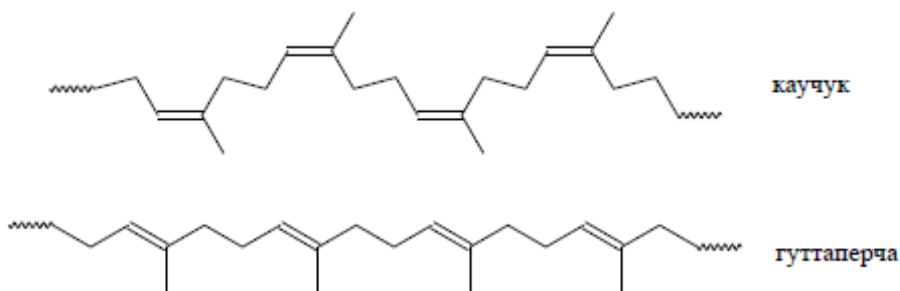


Рисунок 36 – Различия между *цис*- и *транс*-полиизопреновыми биополимерами

Важным химическим свойством изопреновых биополимеров с *цис*-связями является способность к вулканизации – взаимодействию с агентами, вызывающими сшивание полимерных молекул, приводящего к изменению физико-механических свойств. Наиболее распространена вулканизация под действием серы, приводящая к образованию резины (рисунок 37).

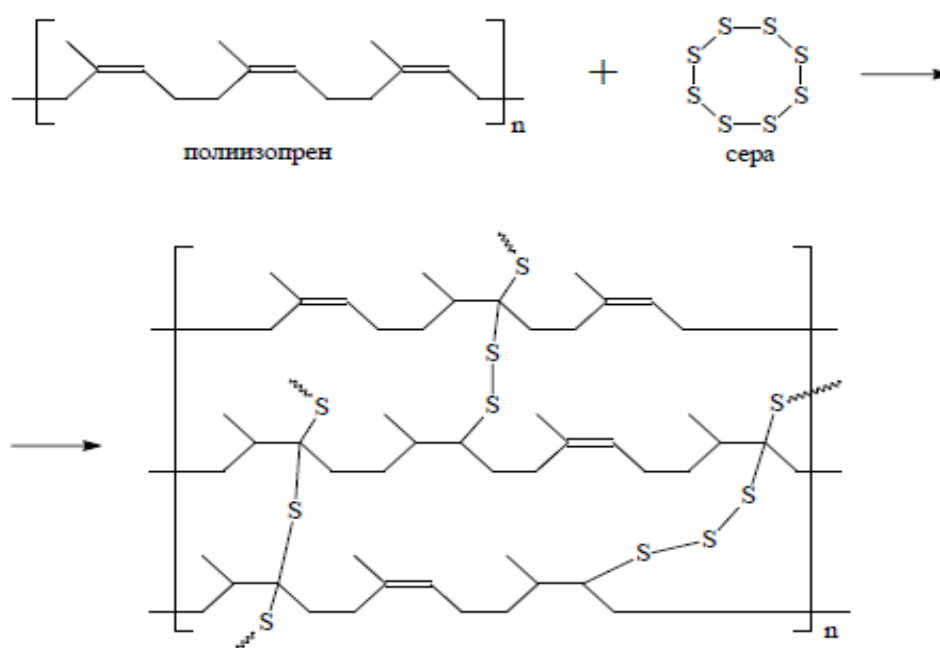


Рисунок 37 – Схема образования сшивок цепей каучука при его превращении в вулканизированный продукт – резину.

Сейчас считается, что натуральный каучук в послевоенные годы был ошибочно потеснен с рынка его синтетическими аналогами, которые в тот момент по своим характеристикам более-менее удовлетворяли резиновую промышленность и другие отрасли, пользующиеся различными резиново-техническими изделиями. Но с повышением сложности техники и возросших требований к резиновым изделиям стало ясно, что синтетический каучук не полностью удовлетворяет всем запросам и посему в последние десятилетия наблюдается опережающий рост производства натурального каучука (см. рисунок 41), так как по совокупности свойств он превосходит синтетические каучуки, что можно видеть из таблицы 19.

Таблица 19 – Свойства натурального и некоторых синтетических каучуков

Каучук	Когезионная прочность, МПа	Клейкость, НК-100	Прочность при растяжении при 100°С, МПа
Натуральный	1,37	100	20,00
Бутадиен-стирольный	0,34	85	10,35
Изопреновый	0,34	90	10,35
Бутадиеновый	0,17	95	9,65
Хлоропреновый	0,17	90	8,28

Так, для изготовления шин современных самолетов не подходит ни один из современных искусственных каучуков, поскольку они не в состоянии вы-

держат ни столь значительные перепады температур, ни возникающие физические нагрузки. Шины большегрузных машин также требуют, чтобы материалом для них служил натуральный каучук. Да и обычные шины известных марок обязательно изготавливаются с добавлением в равной пропорции натурального каучука, а то и только из одного натурального. Поэтому интерес к натуральному каучуку в последние годы заметно растет, что вызывает повышенное внимание к гевее и, особенно, к прочим растениям-каучуконосам, рассмотренным выше.

До начала 40-х гг. XX-го века производство натурального каучука значительно опережало производство синтетического (рисунок 38).

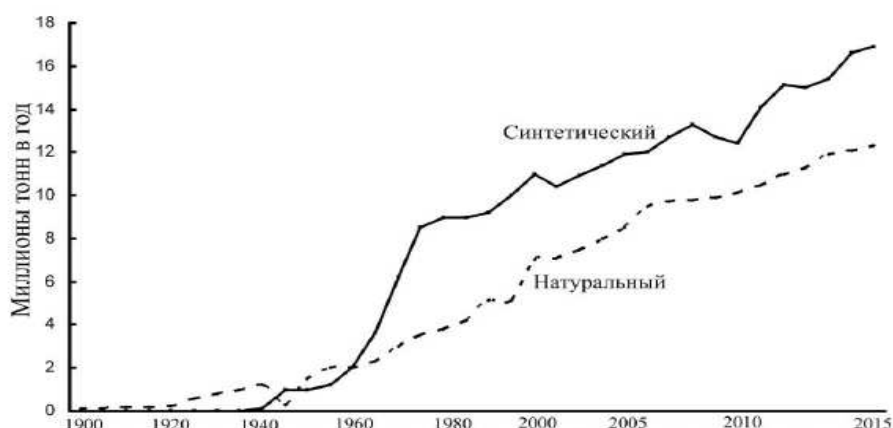


Рисунок 38 – Мировая продукция натурального и синтетического каучука с 1900 по 2015 гг.

Однако в годы Второй мировой войны многие страны Юго-Восточной Азии – основные поставщики каучука оказались оккупированными Японией, что не могло не сказаться на производстве этого сырья. На фоне падения добычи натурального каучука вырос объем синтетического, что в течение некоторого времени позволило ему «обгонять» по объему производства натуральный каучук. Но в послевоенный период натуральный каучук заметно «прибавил» в добыче, до конца 50-х гг. превалируя над искусственным. Благодаря успехам химической науки и промышленности в области синтеза аналогов каучука, начиная с 60-х гг. кривая роста производства синтетического каучука пошла резко вверх, опережая в отдельные годы производство натурального в 2 с лишним раза. Но постепенно приходило понимание ошибочности такого соотношения и с конца 90-х гг. прошлого века наблюдается сближение уровней добычи и синтеза каучуков. Согласно прогноза International Rubber Study Group мировая продукция натурального каучука в 2015 г. составит 12,3 млн. тонн, в 2016 г. – 12,9 млн. тонн и к 2023 она должна увеличиться до 16,5 млн. тонн. По их мнению, по синтетическому каучуку будут следующие показатели: 2015 г. – 16,8 млн. тонн; 2016 г. – 17,5 млн. тонн; 2023 г. – 21,5 млн. тонн. Исходя из этого прогноза предполагается дальнейшее сближение объемов производства синтетического и натурального каучуков. Так показатели соотношения этих каучуков по годам в 2015 г. ожидаются следующими – 1,365, в 2016 г. – 1,356, а к 2023 г. различия станут еще

меньше – предполагается, что всего в 1,303 раза будет произведено больше синтетического каучука. Продукция натурального каучука в процентах по годам от всего произведенного и добытого будет выглядеть следующим образом 42,2 %; 42,4 % и 43,4 %. Хотя по некоторым другим источникам уже сейчас производство натурального каучука составляет более 46 %, а к 2018 г. она достигнет 46,5 %.

Таким образом, можно ожидать дальнейший рост интереса к натуральному каучуку. При диверсификации его источников и привлечении генетической инженерии вместе с биотехнологией вполне может случиться, что продукция синтетического еще больше сдаст свои позиции и на первый план выйдет каучук натуральный. Учитывая стратегический характер этого сырья, весьма важным моментом может и должно стать импортозамещение, когда натуральный каучук будет не только завозиться из-за рубежа, но и производиться в России, причем растительные ресурсы нашей страны совместно с биотехнологическими способами производства в состоянии обеспечить получение каучука наивысшего качества.

16 СИНТЕЗ БЕЛКОВ

Белки важнейший класс биологически активных веществ, входящих в состав живых клеток. Биологические функции белков чрезвычайно разнообразны. Все биохимические реакции катализируются белками-ферментами. Многие гормоны, токсины, некоторые антибиотики являются белками или их более короткими фрагментами – пептидами. Существуют белки, осуществляющие транспорт различных молекул и ионов через клеточные мембраны или с током крови. Важную роль играют защитные белки, которые помогают организму бороться с болезнями, структурные белки, составляющие основу многих тканей, двигательные белки, белки-рецепторы, регуляторные белки и пептиды, а также пищевые белки.

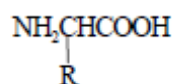
Белки широко используются и для получения технических полимерных материалов – шерстяных волокон (на основе кератиновых белков, составляющих основу шерсти), шелка, клеевых составов, модифицирующих добавок в другие полимеры, лекарственных препаратов и материалов медицинского назначения. Создание новых полимерных материалов непрерывно расширяется.

За последние 40 лет в области химического синтеза этих биополимеров достигнуты значительные успехи. Синтезировано множество пептидов, которые используют в медицине и сельском хозяйстве. Химическим путем удастся получать улучшенные аналоги природных пептидов с более избирательным, усиленным или длительным действием. Осуществлен также синтез некоторых небольших белков, например гормона инсулина и некоторых ферментов.

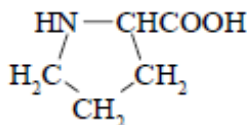
В настоящее время достаточно быстро можно синтезировать искусственные фрагменты нуклеиновых кислот разной длины и любого состава (такие фрагменты называются олигонуклеотидами), а затем соединить их в более длинные цепи с помощью специальных ферментов. Полученные таким образом гены и их фрагменты широко используются в генетической инженерии, биотехнологии, а также для диагностики инфекционных и генетических заболеваний. Большие надежды связаны с их применением для направленного воздействия на генетический аппарат клетки (генотерапия). С помощью синтетических фрагментов ДНК можно модифицировать природные гены, вводя в них определенные изменения. Таким способом можно вводить направленные модификации в структуру белка, кодируемого данным геном (белковая инженерия). Это открыло путь к созданию белков, обладающих измененной биологической активностью, например к получению ферментов с улучшенными свойствами. Указанные пути улучшения старых и создания новых белков открывают широкие перспективы для медицины и биотехнологии.

Строение белков

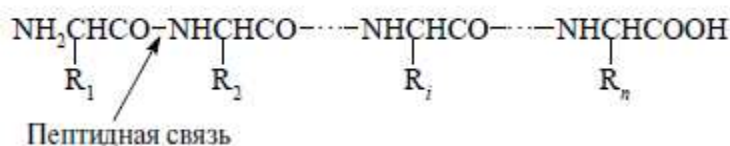
Белки являются биополимерами, состоящими из мономерных остатков – аминокислот. В состав белков и пептидов входят 20 канонических аминокислот, которые отличаются между собой структурой радикала R:



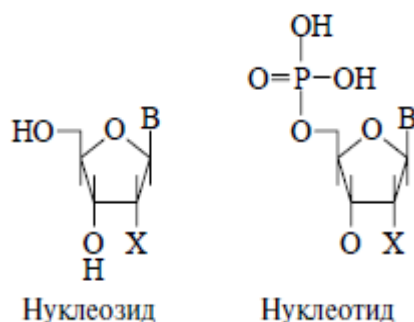
Существует также одна иминокислота – пролин:



Аминокислоты в белках соединены между собой пептидными связями:

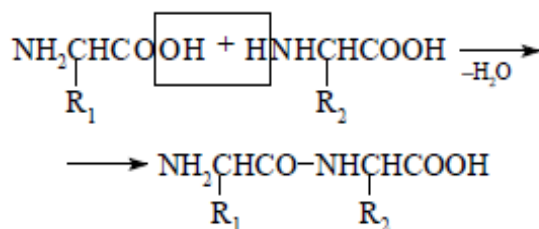


В состав нуклеиновых кислот и олигонуклеотидов входят пять нуклеотидов, отличающихся между собой строением азотистого гетероцикла В. Три из них - производные аденина (А), гуанина (G) и цитозина (С) входят в состав и ДНК и РНК, производное тимина (Т) - только в ДНК, урацила (U) - только в РНК. Нуклеотиды в отличие от нуклеозидов содержат остаток фосфорной кислоты:

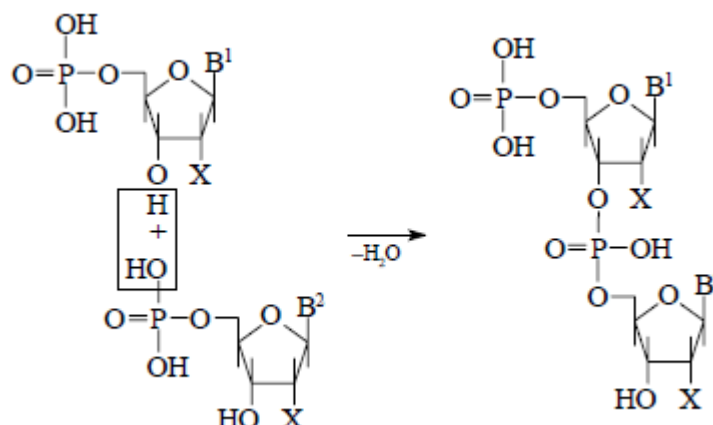


Если X = OH – это рибонуклеозид и рибонуклеотид, входящие в состав РНК. При X = H – это дезоксирибонуклеозид и дезоксирибонуклеотид, они входят в состав ДНК.

Задачей химического синтеза белков и нуклеиновых кислот является соединение входящих в их состав мономеров в строго определенной последовательности. Схематически образование пептидной связи можно представить как конденсацию двух аминокислот с отщеплением молекулы воды:



Для образования межнуклеотидной связи также должно произойти соединение двух нуклеотидов с отщеплением молекулы воды:



Образующийся димер реагирует далее со следующим мономером (аминокислотой или нуклеотидом) с образованием тримера и т.д. Для проведения этих реакций необходимо выполнение следующих условий.

1. Нужно добиться селективности соединения мономерных звеньев. Например, карбоксильная группа первой аминокислоты должна прореагировать с аминогруппой второй аминокислоты, тогда как другие амино- и карбоксильная группы не должны участвовать в реакции. То же и в случае конденсации нуклеотидов – гидроксильная группа первого нуклеотида должна взаимодействовать с фосфатным остатком второго, но не наоборот. Для этого фрагменты, которые не участвуют в реакции, нужно блокировать с помощью специальных защитных групп.

2. Сами по себе карбоксильная и аминогруппы в аминокислотах (так же, как и фосфатная и гидроксильная группы в нуклеотидах) не реагируют друг с другом. Для проведения конденсации мономеров нужно активировать карбоксильную (фосфатную) группу.

3. Поскольку синтез проводится в несколько стадий, каждая реакция должна проходить с очень высоким выходом. В противном случае общий выход будет катастрофически падать с ростом длины целевого продукта. Например, для получения фрагмента длиной десять звеньев нужно провести девять реакций конденсации. При 90 %-ном выходе на каждой стадии общий выход продукта составит 39 %. Для синтеза фрагмента длиной 20 звеньев понадобится провести 19 реакций конденсации, и общий выход продукта составит всего 13,5 %. Чтобы добиться получения значительного количества вещества при синтезе протяженных фрагментов белков и нуклеиновых кислот, выход на каждой стадии должен составлять 96-98 %.

4. Все процессы – введение и удаление защитных групп, активация и конденсация – должны проводиться в мягких условиях, то есть без использования высоких температур, а также концентрированных растворов кислот или щелочей, что могло бы привести к образованию побочных продуктов и разрушению имеющихся и вновь образованных химических связей.

В настоящее время разработано большое число методов синтеза пептидов и олигонуклеотидов, удовлетворяющих этим условиям, подобраны удобные защитные группы и предложены способы активации карбоксильной и фосфатной групп.

Твердофазный метод синтеза белков

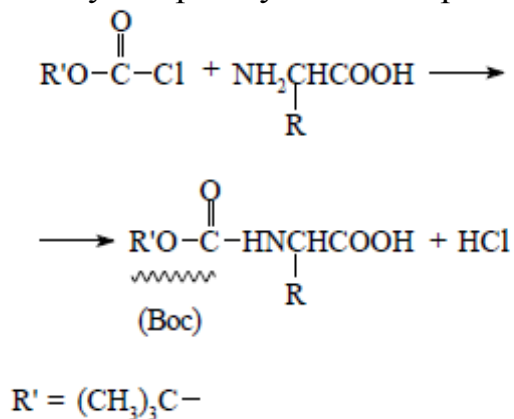
Синтез протяженных фрагментов белков и нуклеиновых кислот состоит из большого числа стадий. После проведения каждой химической реакции нужно выделить полученный продукт, очистив его от не вступивших в реакцию исходных веществ и других примесей. Это делает процесс длительным и трудоемким, а также приводит к значительным потерям на каждой стадии выделения.

Американский ученый Роберт Меррифилд в 1962 году предложил оригинальную идею твердофазного метода синтеза, которая позволила резко упростить и ускорить проведение процесса. Идея заключается в том, что первый мономер (аминокислоту или нуклеозид) присоединяют к нерастворимому полимерному носителю (твердой фазе), который помещают в колонку-реактор. Раствор, содержащий второй мономер и другие необходимые реагенты, пропускают через колонку. При этом образовавшийся продукт реакции также оказывается присоединенным к твердой фазе. Затем колонку промывают растворителем для удаления непрореагировавших веществ и побочных продуктов, после чего через реактор пропускают следующий мономер, повторяя процедуру многократно до завершения синтеза желаемого продукта.

Таким образом, растущая полимерная цепь в процессе синтеза закреплена на твердой фазе, и все реакции с другими компонентами, находящимися в растворе, протекают на поверхности носителя. Этот прием позволяет заменить сложные и трудоемкие процедуры разделения и очистки промежуточных продуктов элементарными операциями промывки полимера.

Синтез включает в себя несколько принципиальных стадий:

1. Получение защищенных мономеров, которые являются исходными блоками для построения цепочки белка или олигонуклеотида. Для этого те фрагменты молекул, которые не должны подвергаться химическим превращениям, блокируют специальными защитными группами. Для блокировки аминок групп часто используют трет-бутилоксикарбонильную группу:



2. Присоединение концевого мономера (защищенной таким образом аминокислоты или нуклеозида) к полимерному носителю. Гранулы носителя с присоединенным концевым мономером вносят в колонку-реактор.

3. Удаление защитной группы с концевого мономера. Для этого через колонку пропускают раствор реагента, вызывающего отщепление защитной группы.

4. Проведение конденсации, для чего через колонку пропускают раствор второго мономера в смеси с активирующим реагентом.

Стадии 3 и 4 повторяют многократно до получения биополимера необходимой длины. Затем проводят стадии 5 и 6.



5. Обработка носителя реагентами, приводящими к отщеплению синтезированного продукта от твердой фазы и удалению всех защитных групп.

6. Выделение и очистка синтезированного фрагмента белка или нуклеиновой кислоты с помощью различных хроматографических и электрофоретических методов. (Из-за неполноты протекания реакций к концу синтеза на носителе накапливаются более короткие фрагменты цепи, поэтому необходима тщательная очистка конечного продукта.)

Р. Меррифилд осуществил синтез нескольких пептидов и фермента рибонуклеазы твердофазным методом, за что в 1984 году ему была присуждена Нобелевская премия.

Синтез фрагментов ДНК твердофазным амидофосфитным методом

Основной вклад в развитие олигонуклеотидного синтеза внес Г. Корана, осуществивший в начале 60-х годов химический синтез фрагментов нуклеиновых кислот заданной последовательности и получивший за эту работу в 1968 году Нобелевскую премию. В 1970 году он впервые синтезировал полный ген аланиновой транспортной РНК.

В 1975 году Р. Летсингер предложил новый метод образования межнуклеотидной связи, на основании которого в начале 80-х годов М. Карузерс разработал так называемый твердофазный амидофосфитный метод синтеза олигонуклеотидов.

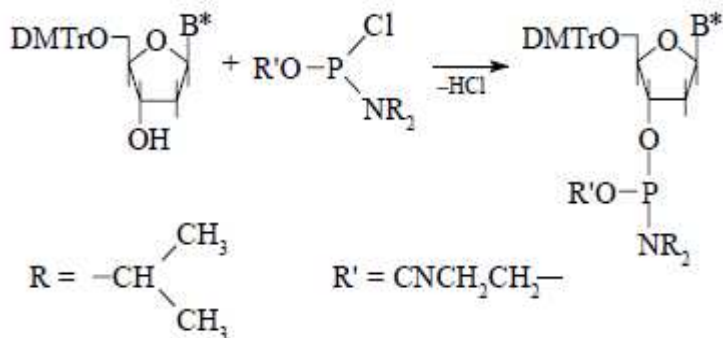
Рассмотрим основные стадии процесса:

1. Получение защищенных исходных мономеров для олигонуклеотидного синтеза. В трех из четырех входящих в состав ДНК нуклеозидов (А, Г и С) гетероциклы содержат аминогруппы, которые могут трансформироваться при наращивании олигомерной цепи, поэтому их нужно предварительно блокировать. Затем одну из гидроксильных групп нуклеозида защищают диметокситритильной группой (DMTr):



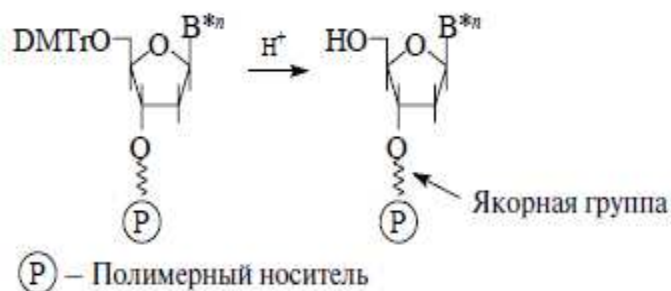
В связи с тем, что реагент содержит объемные заместители, реакция протекает только по одной стерически более доступной ОН-группе нуклеозида.

В качестве мономеров, используемых для синтеза фрагментов ДНК, применяют амидофосфиты нуклеозидов, поэтому метод синтеза называют амидофосфитным. Эти соединения, содержащие трехвалентный фосфор, являются более активными по сравнению с производными пятивалентного фосфора. Амидофосфитные мономеры получают из защищенных нуклеозидов:

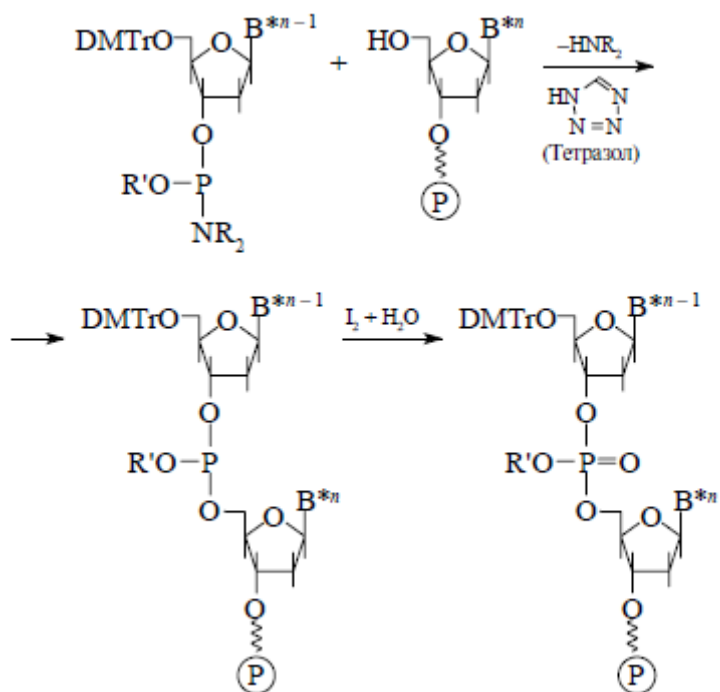


2. Присоединение концевого нуклеозида к полимерному носителю осуществляют через так называемую якорную группу, которая связывает нуклеозид с твердой фазой (обычно остаток янтарной кислоты). В качестве полимерного носителя используют стеклянные гранулы.

3. Удаление защитной группы с присоединенного к полимеру нуклеозида с помощью мягкой кислотной обработки:



4. Образование межнуклеотидной связи. Конденсация гидроксильной группы связанного с полимером нуклеозида с амидофосфитным производным второго нуклеозида осуществляется в присутствии активирующего реагента – тетразола. Затем атом трехвалентного фосфора должен быть окислен до пятивалентного состояния иодом в присутствии воды:



После этого снова удаляют диметокситритильную группу с полученного продукта (стадия 3) и проводят конденсацию со следующим мономером и окисление (стадия 4). Эти процедуры повторяют до окончания синтеза целевого фрагмента ДНК. Каждый цикл длится несколько минут.

После окончания синтеза продукт реакции отщепляют от полимерного носителя обработкой концентрированным аммиаком, при этом удаляются все щелочлабильные защитные группы (стадия 5). Затем, как и в случае пептидов, проводят тщательную очистку полученного фрагмента ДНК (стадия 6).

Аналогичный метод применяют для синтеза РНК, однако при этом приходится использовать дополнительные стадии введения и удаления защитной группы, связанные с присутствием в рибонуклеозидах еще одной гидроксильной группы.

17 ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Применение полимерных материалов в машиностроении

Автомобильная подотрасль промышленности в большом количестве потребляет полимерные материалы, так как их применяют для изготовления бесшумных шестерен в коробке скоростей, аккумуляторных баков, штурвалов, уплотнительных шайб, маховичков, кнопок, ручек и т. д. Их применяют также для изготовления следующих деталей и узлов автомобиля: емкостей и труб топливных бачков и смазки зубчатых колес и вентиляторов, кожухов, карбюраторов, накладок тормозов, механизмов сцепления, подшипников, изоляторов, корпусов приборов и панелей, футляров фар и т. д.

Поролон (вспененный полимерный материал) с успехом применяется для изготовления сидений в автомобилях. Такие полимерные подушки не теряют своих эластичных свойств в течение длительного времени и очень легки.

Три четверти внутренней отделки салонов легковых автомобилей, автобусов и самолетов, речных и морских судов и пассажирских вагонов выполняются ныне из декоративных пластиков, синтетических пленок и тканей, искусственной кожи и т.п. Более того, для многих машин и аппаратов только использование антикоррозионной отделки синтетическими материалами обеспечило им надежную, долговременную эксплуатацию. Так, многократное использование изделия в экстремальных физико-технических условиях (космосе) обеспечивается тем, что вся его внешняя поверхность покрыта синтетическими плитками, к тому же приклеенными полиуретановыми или эпоксидными клеями.

Благодаря использованию легких и облегченных полимерных материалов снижается общий вес автомобиля, а, следовательно, будет экономиться горючее при его эксплуатации. Эти преимущества стимулируют широкое применение полимерных материалов в авиационной технике. Например, замена алюминиевого сплава графитопластикой при изготовлении предкрыла самолета позволяет сократить количество деталей с 47 до 14, крепежа с 1464 до 8 болтов, снизить вес на 22 %. При этом запас прочности изделия составляет 178 %.

Лопастей вертолетов, лопатки вентиляторов реактивных двигателей рекомендуют изготавливать из поликонденсационных смол, наполненных алюмосиликатными волокнами, что позволяет снизить вес самолета при сохранении прочности и надежности. По английскому патенту № 2047188 покрытие несущих поверхностей самолетов или лопастей роторов вертолетов слоем полиуретана толщиной всего 0,65 мм в 1,5...2 раза повышает их стойкость к дождевой эрозии.

В самолете ТУ-154 имеется около 250 тыс. различных изделий, изготовленных из пластических масс и синтетических каучуков.

Высокие физико-механические показатели полимерных материалов, особенно стеклопластиков, низкий удельный вес в сочетании с их свойствами не гнить, не обрастать моллюсками и водорослями делают их очень ценными

материалами для судостроения. Были построены шлюпки, грузовые теплоходы, моторный катер. В США был построен тральщик с длиной корпуса 17 м.

Широко применяются полимерные материалы в приборостроении. Простейшим и весьма убедительным примером может служить изготовление печатных схем – процесс, не мыслимый без полимерных материалов, а с ними и полностью автоматизированный.

По мере расширения использования прочных сталей и сплавов все более жесткие требования предъявляются к обрабатываемому инструменту. И здесь на выручку инструментальщику и станочнику приходят полимерные материалы. Чтобы удержать инструментальный материал от растрескивания, каждое зернышко абразивного материала окружают полимерной упаковкой, чаще всего из фенолоформальдегидных смол. Поэтому сегодня три четверти абразивного материала выпускается с применением синтетических смол.

Применение полимерных материалов в строительстве

Полимерные материалы уже давно используются людьми в строительстве. Достаточно вспомнить, что добрая половина всех зданий и сооружений, воздвигнутых на Земле за всю историю человечества, была деревянной (дерево является природным органическим полимером).

Использование в строительстве полимерных вяжущих, главным образом фурановых, полиэфирных, эпоксидных или фенолоформальдегидных смол, позволило создать и широко применять новый строительный материал – полимербетон. Он представляет собой затвердевшую смесь высокомолекулярного вещества с минеральными наполнителями. В качестве наполнителей чаще всего используют кварцевый песок, гранитную щебенку и т. д. Применяются полимербетоны для изготовления полов, дорожных и аэродромных покрытий, для заделки швов, трещин и выбоин, для гидроизоляции, для отделочных работ, в качестве теплоизоляции.

Полимерные материалы широко используют в настоящее время для облицовки зданий домов, для изготовления оконных рам, дверей и т. д.

Лакокрасочные материалы защищают древесину от гниения, придают красивый вид изделиям и поверхностям. Основными лакокрасочными товарами являются олифы, лаки и красочные составы. Главной составляющей частью, образующей основу их покрытия, являются пленкообразующие вещества, применяемые в виде переработанных растительных масел (олифы), растворов синтетических смол и клеев.

Синтетические полимерные материалы используют для покрытия футбольного поля. Так, полиамидную пленку нарезают на полосы шириной 1,27 м, вытягивают их, навивают, а затем переплетают так, чтобы получить легкую объемную массу, имитирующую траву. Коврики из синтетической травы наклеивают на подготовленное основание – и вот вам готов травяной корт, футбольное поле или спортивная площадка. А по мере износа отдельные участки игрового поля можно заменить новыми ковриками, изготовленными по той же технологии и того же цвета.

Применение полимерных материалов в сельском хозяйстве

Среди полимерных материалов, используемых в сельском хозяйстве, первое место принадлежит пленкам. Так, благодаря полиэтиленовой пленке на полях урожайность некоторых культур повышается на 30 %, а сроки созревания ускоряются на 10... 14 дней. Кроме того, использование полиэтиленовой пленки для гидроизоляции создаваемых водохранилищ обеспечивает существенное снижение потерь запасаемой влаги. Укрытие пленкой сенажа, силоса, грубых кормов обеспечивает их лучшую сохранность даже в неблагоприятных погодных условиях. Однако главная область использования пленочных материалов в сельском хозяйстве – строительство и эксплуатация пленочных частиц.

Другая область широкого применения полимерных материалов в сельском хозяйстве – мелиорация. Тут и перфорированные трубы для дренажа, разнообразные формы труб и шлангов для полива, особенно для капельного орошения. Для предотвращения изменения структуры почвы при вспашке, культивации специалисты предлагают время от времени обрабатывать ее водными растворами или эмульсиями специальных полимеров. Самыми лучшими в этом отношении являются полиакриламид и родственные акриловые полимеры.

Применение полимерных материалов в быту

Сейчас наибольшее распространение как заменителя кожи – обувной, одежной и для галантерейных изделий – получили поливинилхлорид или полиуретан, армированные с одной стороны тканевым полотном.

Широко применяются полимерные материалы при упаковке, обработке и хранении товаров и продуктов. Важнейшие здесь сополимеры типа АБС-пластиков, смеси полимеров, многослойные дублированные с бумагой, фольгой и другой полимерной пленкой материалы. Бумага, дублированная полиэтиленом, широко применяется для изготовления молочных пакетов и т. п. Широко применяются полимерные материалы в производстве оборудования для ванных комнат и туалетов, для кронштейнов полок, вешалок для полотенец и т. п. Многие слоистые пластики используют для декоративной отделки мебели по дереву и древесностружечным плитам (столы, стойки, ящики, полки), для изготовления настилов полов и т. п.

Применение полимерных материалов в медицине

Использование полимерных материалов в медицине давно уже стало привычным. Так, из 2000 лекарственных средств и препаратов, известных в древнекитайской медицине, больше половины имело полимерную природу.

Специалисты выделяют два основных направления в практическом применении полимерных материалов для нужд фармакологии. Во-первых, заключая обычное лекарство в капсулу, в оболочку из медленно растворяющегося или гидролизующегося полимера, удастся продлить срок пребывания данного лекарства в организме. Во-вторых, некоторые новые лекарства – высокомолекулярные соединения – оказались способны проявлять специфическое

лечебное действие, например антибактериальное, противоопухолевое и т. д.

Другая группа примеров применения полимерных материалов в лечебной практике – протезирование. В наши дни стоматологи чаще всего применяют поликрилаты. А вот полиэфиры, полиамиды идут на протезирование кожи. Долгое время для внутреннего протезирования применяли полисилоксаны, полиэфиры, поливинилхлорид и полиакрилаты. В последнее время на смену этим полимерам приходят различные сорта полиуретанов. К сказанному следует добавить, что анестезия, урология и другие разделы медицины вряд ли смогут обойтись без резиновых трубочек, шлангов, зондов и т. п.

В заключение этого раздела следует упомянуть о синтезе искусственной крови. Ученые работают над созданием синтетического сердца из полимеров. Например, в 1975 г. такое сердце из синтетического каучука подсадили к быку, и он год нормально развивался, не получая никаких лекарств. Это далеко не полный перечень использования полимерных материалов в медицине.

Список рекомендуемой литературы

1. Аксенов В.И. Технология получения мономеров и синтетических каучуков: монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов. – ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2013 г. – 516 с.
2. Аксенов В.И. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах: монография / В.И. Аксенов, С.С. Галибеев, Р.В. Аширов, И.Н. Тихомирова, Ю.М. Казаков, Д. Максимов, В.Ф. Каблов; ЗАО "Сибур-Холдинг", ООО "НИОСТ", ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. – 322 с.
3. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности: учеб. пособ.(гриф) . Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2009. - 321 с.
4. Производство синтетического каучука в России / В.И. Аксенов, А. Рахматуллин, Ю.М. Казаков // Резиновая промышленность: Сырьё. Материалы. Технология.: тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО "НИИЭМИ", МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ "НИИШП". - М., 2013. - С. 37.
5. Гришин Б.С., Аксенов В.И. В свободном рынке – резиновая промышленность//Химия и бизнес.- 2015.-№7-8.-с.18-23.
6. Аксенов В.И. Производство синтетического каучука в России в 2015 году //«Каучук и резина-2016: традиции и новации»: материалы 6-й Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «КИР», 2016.- с.19-20.
7. Гришин Б.С.Резиновая промышленность РФ - от настоящего, через прошлое к будущему//«Каучук и резина-2015: традиции и новации»: материалы 5-й Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «КИР», 2015.- с.26.
8. Ильин В.М., Резова А.К. Бутадиен-стирольный каучук: мощности и фирменная структура производства в мире //Каучука и резина. -2015.-№2.- С.36-43.
9. Гришин Б.С.//Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития.-М.: ,2016.- 425с.
10. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: Ученое справ. пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
11. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров/ Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский.–М.: Наука / Интерпериодика», 2002.-696 с.
12. Каучук и резина. Наука и технология / под редакцией Дж.Марка, Б.Эрмана, Ф.Эйрина – Долгопрудный, Интеллект, 2011. – 767 с.
13. Справочник резинщика / под редакцией Резниченко С.А. , Морозова Ю.Л. – М.:НИИЭМИ, 2012. – 987 с.
14. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.11.-СПб: «Профессионал», 2006. – 916 с.

15. Сутягин В.М. Химия и физика полимеров: Учебное пособие / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
16. Куперман Ф.Е.//Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. - М.: ООО НТЦ «НИИШП», ч.1, 2005. -329 с., ч.2, 2009.- 606 с.
17. Каучук и резина. Наука и технология//под ред.Дж.Марк, Б.Эрман, Ф.Эйрич. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. -768 с.
18. Кирпичников П.А. и др.//Химия и технология синтетического каучука. - Л.: Химия, 1987.- 424 с.
19. Синтетический каучук// под редакцией Гармонова И.В. - Л.: Химия, 1983. - 559с.
20. Вагизов А.М. и др. Промышленная реализация технологии получения бутадиен-стирольного диблок-сополимера//Каучук и резина, 2015.- №5.-с.4-7.
21. Вагизов А.М. и др. Новые синтетические каучуки ПАО « Нижнекамскнефтехим»//Каучук и резина.- 2016.-№1.-с.4-7.
22. Пичугин А.М.//Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: ООО «НИИШП», 2008. -383с.
23. Термоэластопласты//под редакцией Моисеева В.В. –М.: Химия,1985. -243с.
24. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты/ перевод под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011.-720 с.
25. Натуральный каучук: В 2 ч. Ч.1 / Под ред. А. Робертса. – М.: Мир, 1990. – 656 с.
26. Биополимеры / Под ред. Иманиси Ю. – М.: Мир, 1988. – 544 с.
27. Гросберг А.Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики: Учебное пособие / А.Ю. Гросберг, А.А. Хохлов. – Интеллект, 2010. – 304с.
28. Халимская, Л. М. Химический синтез белков и нуклеиновых кислот с использованием автоматических синтезаторов Новосибирский государственный университет Химия, 2000г. 37-42 С.
29. Сайт «Stroitelstvo-New.Ru» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.stroitelstvo-new.ru/kauchuk/sintez.shtml>
30. Сайт «Литературная газета» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lgz.ru/article/-47-6440-27-11-2013/skept-sinteticheskie-kauchuki-budushchego/>
31. Сайт «Резиновый компенсатор» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rezinovy-compensator.ru/ethylene-propylene-rubbers.html>
32. Сайт «Полимерные материалы» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/publ/view/70.html>

Электронное учебное издание

Виктор Федорович **Каблов**
Виктор Иванович **Аксенов**
Наталья Александровна **Кейбал**
Тамара Викторовна **Крекалева**
Мария Яковлевна **Логвинова**

Введение в химическую технологию полимеров
Часть 2

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Н.И. Матвеева

Темплан 2017 г. Поз. № 9

Подписано к использованию 26.12.2017. Формат 60х84 1/16.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 9,75.

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, 28. корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.