

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК

Под редакцией
И. В. ГАРМОНОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»

Ленинградское
отделение • 1976

Посвящается 100-летию
со дня рождения осново-
положника промышлен-
ного производства син-
тетического каучука —
академика
СЕРГЕЯ ВАСИЛЬЕВИЧА
ЛЕБЕДЕВА



P. Neuf

Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1976.

В монографии, подготовленной высококвалифицированными специалистами ведущих институтов нашей страны, изложено современное состояние теории и практики производства важнейших типов синтетических каучуков и латексов. Описано получение основных мономеров для синтеза каучуков; строение, свойства, получение и применение различных каучуков и латексов. Серьезное внимание уделяется проблеме старения и стабилизации СК.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников промышленности синтетических каучуков, основного органического синтеза, шинной и резиновой. Она будет полезным пособием для преподавателей и студентов химико-технологических вузов.

752 стр., 98 рис., 110 табл., список литературы 1818 ссылок.

С 31411-069
050(01)-76 69-75

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК

Редакторы: В. Д. Пиастро,
Э. Э. Ярцева

Технический редактор
Ф. Т. Черкасская

Корректор М. З. Басина

Художник Л. А. Яценко

М-16930. Сдано в наб. 17.01.75. Подп. в печ. 11.05.76.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл.
печ. л. 47,0. Уч.-изд. л. 54,7. Тираж 4300 экз.
Зак. 933. Изд. № 583. Цена 3 р. 52 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Иамайловский пр., 29.

В 1974 г. научная общественность Советского Союза широко отметила столетие со дня рождения выдающегося ученого академика С. В. Лебедева, с именем которого неразрывно связано успешное решение проблемы синтеза и создания в СССР первого в мире крупного промышленного производства синтетического каучука.

В настоящее время промышленность синтетического каучука в нашей стране является крупной передовой отраслью химической индустрии, производящей широкий ассортимент различных каучуков и латексов. В девятой пятилетке производство синтетических каучуков в СССР развивалось в соответствии с директивами XXIV съезда КПСС, при этом значительно вырос выпуск высококачественных изопреновых и бутадиеновых каучуков.

Решением XXV съезда КПСС по основным направлениям развития народного хозяйства СССР на 1976—80 гг. предусматривается увеличение производства синтетических каучуков в 1,4—1,6 раза при опережающем росте выпуска каучуков, полностью заменяющих натуральный. Развитие производства синтетических каучуков базировалось на многочисленных трудах отечественных ученых, внесших выдающийся вклад в науку о полимерах.

В монографии «Синтетический каучук» впервые обобщаются основные результаты исследований советских ученых в области химии, физики и технологии эластомеров.

В книге на высоком научном уровне описывается современное состояние теории и практики производства важнейших типов синтетических каучуков и соответствующих латексов. В ней на основе единого плана рассматриваются следующие вопросы: строение и свойства эластомеров, современные представления о механизмах полимеризации, синтез и свойства карбоцепных, гетероцепных и других эластомеров, получение и свойства синтетических

латексов, стабилизация синтетических каучуков и латексов, промышленное производство основных мономеров для синтеза каучуков.

Настоящая книга — коллективный труд высококвалифицированных в данной области отечественных ученых, она окажется полезной для широкого круга читателей: научных и инженерно-технических работников промышленности синтетического каучука, резиновой, шинной и некоторых других отраслей, а также студентов и аспирантов некоторых специальностей химико-технологических институтов и химических факультетов университетов.

В редактировании книги принимали участие доктор химических наук Н. П. Апухтина (глава 27), доктор химических наук А. В. Лебедев (глава 29), кандидат химических наук И. А. Лившиц (главы 16, 17), кандидат химических наук Г. Н. Петров (главы 12, 13), доктор химических наук С. В. Соколов (глава 24), кандидат технических наук Г. А. Степанов (главы 34—36).

**Пересчет некоторых единиц
физических величин в единицы СИ**

Длина:

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$$

Сила:

$$1 \text{ кгс} \approx 10 \text{ Н}$$

$$1 \text{ дин} = 0,1 \text{ мН}$$

**Давление, механическое
напряженне, модуль упру-
гости и др.**

$$1 \text{ кгс/см}^2 \approx 0,1 \text{ МПа}$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133 \text{ Па}$$

$$1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$$

Работа, энергия

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ кДж}$$

Момент силы

$$1 \text{ кгс} \cdot \text{м} \approx 10 \text{ Н} \cdot \text{м}$$

Кинематическая вязкость

$$1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} =$$

$$= 1 \text{ см}^2/\text{с}$$

$$1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$$

Динамическая вязкость

$$1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$1 \text{ сП} = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$$

**Количество теплоты, вну-
тренняя энергия**

$$1 \text{ ккал} \approx 4,2 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ кал} \approx 4,2 \text{ Дж}$$

Теплопроводность

$$1 \text{ ккал}/(\text{ч} \cdot \text{м} \cdot ^\circ\text{C}) \approx$$

$$\approx 1,2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$$

$$1 \text{ кал}/(\text{с} \cdot \text{см} \cdot ^\circ\text{C}) \approx$$

$$\approx 0,42 \text{ кВт}/(\text{м} \cdot \text{K})$$

Удельная теплоемкость

$$1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}) \approx$$

$$\approx 4,2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

Поверхностное натяжение

$$1 \text{ кгс/м} \approx 10 \text{ Н/м}$$

**Газопроницаемость (объ-
емная)**

$$1 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{кгс/см}^2) \approx$$

$$\approx 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$$

**Газопроницаемость (мас-
совая)**

$$1 \text{ г}/(\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{кгс/см}^2) \approx$$

$$\approx 10^{-6} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м} \cdot \text{Па})$$

Доза излучения

$$1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Дж/кг}$$

Не многим более сорока лет прошло со времени организации в СССР первого в мире крупного промышленного производства синтетического каучука по методу академика С. В. Лебедева. Это выдающееся научно-техническое достижение оказало большое влияние на последующее развитие научных исследований в области химии и физики полимеров, обусловившее бурный рост производства и применения синтетических эластомеров.

В настоящее время свыше двадцати стран мира выпускают синтетические каучуки, обладающие широким диапазоном структурных особенностей и комплексом физических свойств.

Блестяще подтвердилось научное предвидение С. В. Лебедева, содержащееся в его выступлении на сессии Академии Наук СССР в 1932 г.: «Синтез каучуков — источник бесконечного многообразия. Теория не кладет границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь рядом с натуральным, также и синтетическими каучуками получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств».

Наряду с производством каучуков, полностью или частично заменяющих натуральный каучук при изготовлении автомобильных шин и массовых резинотехнических изделий (бутадиен-стирольные каучуки, полиизопрен и полибутадиен), выпускаются синтетические каучуки, обладающие бензо- и маслостойкостью, термостойкостью, высоким сопротивлением истиранию, стойкостью к агрессивным средам, газонепроницаемостью, высокой морозостойкостью — свойствами, которые отсутствуют у натурального каучука.

К этим каучукам, получившим название каучуков специального назначения, относятся бутадиен-нитрильные, хлоропеновые, бутилкаучук, кремнийорганические эластомеры, фторкаучуки, уретановые эластомеры, тиоколы и некоторые другие полимеры.

Уже в начале 60-х годов производство синтетических каучуков достигло, а затем значительно превысило мировое производство натурального каучука и продолжает развиваться быстрыми

темпами. Рост производства синтетических и натурального каучуков в капиталистических странах, в том числе в США в послевоенный период и прогноз на ближайшую перспективу, характеризуется данными, приведенными в табл. 1 и 2.

Следует отметить, что за последние годы, прежде всего в Малайзии, достигнуты значительные успехи не только в области производства натурального каучука, но и в улучшении его качества и расширении ассортимента. Одним из перспективных направлений является выпуск НК не в виде листов или кип, а в виде крошки, пригодной для саже- и маслonaполнения.

Советский Союз в настоящее время выпускает практически все известные мировой практике типы синтетических каучуков. Крупное промышленное производство синтетических каучуков имеется в странах СЭВ: НРБ, ГДР, ПНР, СРР и ЧССР.

На всех этапах развития проблемы синтеза каучуков исследование советских ученых (как теоретического, так и прикладного характера) играли решающую роль в создании и техническом прогрессе отечественной промышленности синтетического каучука.

Таблица 1

Производство натурального и синтетических каучуков в капиталистических странах, тыс. т [1—3]

Годы	НК	СК	Годы	НК *	СК
1955	1949,0	1103,0	1972	3098	6515
1960	2017,0	1935,0	1973	3450	7340
1965	2380	3098	1974	3475	7487
1970	2950	4867	1975	3400	7500
1971	3065	5300	1980 (прогноз)	4400	9400

Таблица 2

Производство синтетических каучуков в США, тыс. т [4]

Каучук	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.
Бутадиен-стирольный	1184,9	1281,7	1351,9	1434,7	1517,9	1536,7
Полибутадиен	—	156,3	284,3	262,2	302,7	336,89
Полиизопрен	—	66,3	122,0	118,4	130,4	118,7
Этиленпропиленовый			64,1	61,1	85,8	119,9
Бутилкаучук	99,5	102,2	120,0	108,1	134,9	159,2
Нитрильный	38,5	59,4	68,1	66,5	72,7	84,3
Прочие СК	136,6	176,4	221,9	226,0	221,3	271,38
Всего	1459,5	1842,3	2232,3	2277,0	2465,7	2626,98

С. В. Лебедев еще в 1910 г. впервые установил способность бутадиена к полимеризации с образованием каучукоподобного полимера. Классические исследования С. В. Лебедева в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов [5] явились научной основой при разработке промышленного метода получения синтетического каучука.

В 1926—1927 гг. С. В. Лебедев с небольшой группой сотрудников разработали и предложили для промышленного осуществления оригинальный каталитический метод получения бутадиена из этилового спирта в одну стадию и способ полимеризации бутадиена металлическим натрием. По этому методу в начале 1931 г. было организовано опытно-промышленное производство на специально созданном в Ленинграде Опытном заводе литер Б (ныне ВНИИСК), а в 1932 г. в Ярославле и Воронеже были пущены первые два промышленных завода натрий-бутадиенового каучука (СКБ).

В последующие годы были введены в эксплуатацию еще два завода. В короткие сроки на заводах было освоено производство каучука СКБ, значительно повышен выход бутадиена на разложенный спирт, усовершенствована технология полимеризации бутадиена.

Важное значение имели исследования, проведенные на Опытном заводе под руководством С. В. Лебедева, по изучению структуры и свойств каучука СКБ, его стабилизации и разработке методов изготовления резиновых изделий на его основе. Этими исследованиями была определена необходимость обязательного применения активных наполнителей для резин из каучуков нерегулярного строения, что было в дальнейшем использовано при освоении всех каучуков этого типа.

В 1940 г. был пущен крупный завод по производству хлоропренового каучука в Ереване на базе исследовательских и опытных работ, выполненных под руководством А. Л. Клебанского. Следует отметить эффективность и оригинальность разработанных процессов синтеза винилацетилена и хлоропрена, осуществленных в промышленном масштабе (см. гл. 35).

Следующим важным этапом в развитии промышленности синтетического каучука в СССР явилась организация производства бутадиен-стирольных каучуков, получаемых полимеризацией в водных эмульсиях по радикальному механизму и обладающих более ценными техническими свойствами по сравнению с каучуком СКБ.

Промышленное производство эмульсионных каучуков было организовано впервые в Германии в 1936—1938 гг., а затем в США в 1941—1942 гг. В Советском Союзе указанные каучуки в большом масштабе стали выпускаться в послевоенные годы. Однако обширные научные исследования в этой области были проведены значительно раньше. Еще в 1932 г. в НИИРЦ Б. А. Догадкиным были начаты исследования по полимеризации бутадиена в водных эмульсиях. Широко известны основополагающие

работы в области теории цепной радикальной полимеризации, проведенные С. С. Медведевым.

Впервые способ окислительно-восстановительного инициирования полимеризации в водных эмульсиях был открыт в 1940 г. Б. А. Долгопоском [6]. Это открытие позволило в дальнейшем разработать во ВНИИСК эффективные окислительно-восстановительные системы, снизить температуру полимеризации с 50 до 5°C и существенно улучшить за счет этого качество бутадиенстирольных каучуков. С целью расширения сырьевой базы в качестве второго мономера, кроме стирола, в промышленности был применен α -метилстирол.

Представляют интерес проведенные в последние годы во ВНИИСК исследования по получению эмульсионных каучуков с функциональными группами. Введение в полимерную молекулу карбоксильных, а особенно легкоомыляемых сложноэфирных групп, позволяет получать на их основе резины, характеризующиеся высоким сопротивлением разрыву при обычной и высокой (150°C) температурах, а также повышенным сопротивлением тепловому старению (см. гл. 22).

Известно, что при радикальной полимеризации не представляется возможным существенно регулировать структуру полимерной цепи. Анионная же полимеризация диенов впервые открывала возможность регулирования структуры полимера путем изменения природы щелочного металла и условий полимеризации. Еще в 30-х годах на Опытном заводе литер Б было показано, что переход от натрия и калия к литию сопровождается повышением количества 1,4-звеньев в цепи и соответственно понижением температуры стеклования и улучшением морозостойкости полимера. На основании полученных данных был разработан промышленный способ и организовано производство морозостойкого литийбутадиенового каучука (СКБМ).

В 1948 г. во ВНИИСК под руководством А. А. Короткова были возобновлены начатые еще до войны на Опытном заводе литер Б работы по полимеризации изопрена литием и его органическими соединениями. В ходе исследования было установлено, что вещества, образующие с литийорганическими соединениями комплексы донорно-акцепторного типа, изменяют стереоселективность катализатора. Особенно существенным было влияние эфиров, даже очень малые количества которых значительно повышали долю реакций присоединения молекул изопрена в 1,2- и 3,4-положения [7]. После разработки способов тонкой очистки мономера впервые в 1949 г. методом полимеризации изопрена металлическим литием из паровой фазы был получен полиизопрен (каучук СКИ), содержащий 90% 1,4-звеньев. В 1950 г. была создана и пущена крупная опытная установка по синтезу литийизопренового каучука регулярного строения.

СКИ обладал высокой, на одном уровне с НК, прочностью в ненаполненной смеси, высокой эластичностью в сажевых смесях, но отличался от НК меньшей прочностью на разрыв при

100°C, отсутствием клейкости, меньшим сопротивлением раздиру.

Поэтому, когда в 1954—1955 гг. появились первые сообщения Циглера и Натта о комплексных катализаторах для полимеризации олефиновых углеводородов, многие исследователи, в том числе и в СССР, независимо друг от друга, применили их для синтеза *цис*-1,4-полиизопрена.

В результате широких исследований во ВНИИСК была разработана промышленная технология получения *цис*-1,4-полиизопрена (содержание *цис*-1,4-звеньев 96—98%) полимеризацией в растворе под влиянием каталитической системы на основе алюминийорганических соединений и галогенидов титана.

В 1964 г. в СССР организовано крупное промышленное производство *цис*-1,4-полиизопрена, близкого по микроструктуре и основным свойствам натуральному каучуку (СКИ-3).

Одновременно с синтезом изопренового каучука под руководством Б. А. Долгоплоска разрабатывался процесс получения *цис*-1,4-полибутадиена, также завершившийся организацией промышленного производства каучука СКД в 1964 г.

Организация промышленного производства стереорегулярных каучуков СКИ-3 и СКД явилась новым крупным научно-техническим достижением отечественной науки и определила дальнейший этап в развитии промышленности синтетического каучука в СССР.

Комплексное применение стереорегулярных каучуков СКИ-3 и СКД в шинной промышленности позволило полноценно заменить натуральный каучук с одновременным улучшением качества шин.

В последние годы в СССР проведены поисковые и теоретические исследования, позволившие создать новые высокоэффективные оригинальные каталитические системы стереоспецифической полимеризации бутадиена на основе π -аллильных комплексов переходных металлов.

Каталитические системы Циглера — Натта на основе алюминийорганических соединений и солей переходных металлов нашли, как известно, широкое применение в мировой практике для синтеза полиолефинов, а также этилен-пропиленовых и этилен-пропилен-диеновых каучуков. Резины из указанных каучуков характеризуются высокой стойкостью к окислению, сопротивлением тепловому старению при достаточно высоком комплексе физико-механических свойств.

В Советском Союзе на основе исследований, проведенных во ВНИИСК, ИХФ АН СССР и во ВНИИолефине, организовано крупное опытно-промышленное производство этилен-пропиленовых каучуков.

Стереоспецифический катализ открывает новые пути синтеза каучуков с ценным комплексом свойств. В этой связи большое значение имеют теоретические исследования по механизму стереорегулирования, успешно развиваемые в нашей стране [8].

Одним из таких новых путей является синтез стереорегулярных ненасыщенных полимеров полимеризацией циклоолефинов

с раскрытием кольца. В зависимости от строения циклоолефина может быть синтезирован широкий спектр различных полимеров. В качестве катализаторов используются системы, состоящие преимущественно из алюминийорганических соединений и галогенидов переходных металлов, причем наибольшей эффективностью обладают соединения вольфрама.

Среди указанной группы полимеров наибольшее внимание исследователей, как за рубежом, так и в СССР, привлек *транс*-полипентенамер. Это объясняется как сравнительной доступностью исходного мономера — циклопентена, так и технически ценным комплексом свойств полимера (см. гл. 15).

В СССР в результате проведенных в Институте Нефтехимического синтеза АН СССР и во ВНИИСК исследований созданы оригинальные каталитические системы для полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца и планируется организация промышленного производства *транс*-полипентенамера.

Другим новым направлением является синтез чередующихся или альтернантных полимеров. Работами Фурукавы [9] было установлено, что системы, содержащие алюминийорганические соединения и галогениды ванадия, в присутствии некоторых кислородсодержащих компонентов при пониженных температурах полимеризации, приводят к образованию сополимеров со строгим чередованием звеньев исходных мономеров. Наибольший технический интерес представляют альтернантные сополимеры на основе бутадиена и пропилена.

В последнее время для синтеза новых каучукоподобных полимеров вновь стали находить применение литийорганические соединения. В связи с тем, что полимеризация под их влиянием протекает по механизму «живых» цепей, литийорганические соединения использованы для промышленного получения бутадиен-стирольных блоксополимеров — термоэластопластов, содержащих гибкую бутадиеновую часть цепи, состоящую в основном из 1,4-звеньев, и стирольные блоки по концам цепи.

Литийорганические соединения в комбинации с алкоксидами других щелочных металлов использованы для получения статистического бутадиен-стирольного каучука полимеризацией в углеводородных растворах.

По сравнению с эмульсионными растворные бутадиен-стирольные каучуки характеризуются повышенными эластичностью, морозостойкостью и сопротивлением истиранию.

В СССР разработаны промышленные процессы получения ряда бутадиен-стирольных, бутадиен- α -метилстирольных, изопрен-стирольных термоэластопластов [10], статистических бутадиен-стирольных каучуков на основе оригинального метода инициирования процесса полимеризации с применением металлического лития [11].

В последние годы за рубежом и в нашей стране большой интерес проявляется к жидким каучукам — олигомерам, содержащим функциональные группы на концах цепи. Это объясняется

возможность синтеза на их основе разнообразных эластомеров и перевода предприятий резиновой промышленности на принципиально новую, непрерывную технологию изготовления изделий путем структурирования олигомерных каучукогенов непосредственно в литьевых формах.

Литьевые резины, полученные на основе олигодиепдиизоцианатов, характеризуются, в отличие от уже нашедших широкое промышленное применение полиэфируретанов, высокими диэлектрическими свойствами, морозостойкостью, гидролитической устойчивостью, а также способностью к усилению активными наполнителями и к вулканизации серой или перекисями, совместимостью с маслами и с каучуками общего назначения.

В СССР широко проводятся исследовательские работы по синтезу жидких полимеров с функциональными группами, разработке условий и технологии структурирования и получения на их основе резиновых изделий (см. гл. 23).

Наибольшей термостойкостью, как известно, обладают кремнийорганические и фторсодержащие эластомеры. Фторсодержащие полимеры одновременно отличаются высокой стойкостью к растворителям и различным агрессивным средам.

Фундаментальные исследования К. А. Андрианова в области химии кремнийорганических соединений и И. Л. Кнунянца в области химии фторорганических соединений явились теоретической основой для создания в Советском Союзе производства кремний- и фторорганических полимеров.

Во ВНИИСК разработаны методы синтеза и технологические процессы получения различных твердых и жидких кремнийорганических каучуков, которые выпускаются в промышленном масштабе. Разработаны методы радиационной вулканизации силоксановых каучуков, содержащих атомы бора, что позволило создать высокотермостойкие самослипающиеся электроизоляционные материалы. Организовано промышленное производство фторкаучуков, а также других каучуков специального назначения — бутилкаучука, жидких тиоколов, уретановых эластомеров, акрилатных каучуков.

Промышленность синтетического каучука выпускает широкий ассортимент синтетических латексов для различных отраслей народного хозяйства.

Важной составной частью работ по синтезу каучуков с необходимым комплексом свойств явились структурные исследования, направленные, с одной стороны, на изучение зависимости молекулярной структуры полимеров различных типов от условий их синтеза и, с другой, на установление закономерностей влияния основных молекулярных параметров на физические, физико-механические и технологические свойства полимеров. Развитие этих исследований в значительной мере опиралось на труды А. П. Александрова, П. П. Кобеко, В. А. Каргина и П. Флори, в которых были сформулированы фундаментальные принципы строения молекулярных цепей и релаксационной природы механических и вязкоэластических свойств полимеров.

Проведенные исследования позволили установить характер влияния условий проведения процесса полимеризации на молекулярно-массовое распределение и содержание разветвленных макромолекул и сшитых структур для основных типов каучуков, получаемых методом эмульсионной полимеризации (сополимеры бутадиена со стиролом и α -метилстиролом) и полимеризацией в растворе под действием комплексных катализаторов (*цис*-полибутадиен и *цис*-полнизопрен) и предложить рациональные пути получения этих каучуков с оптимальными молекулярными параметрами (см. гл. 3, 4).

Были выявлены закономерности связей между важнейшими элементами молекулярной структуры эластомеров и их физическими и вязкоэластическими свойствами в широком интервале температур. При этом были установлены количественные корреляции между температурой стеклования и микроструктурой каучуков данного химического строения, изучен характер влияния молекулярно-массового распределения на температурный коэффициент эластичности для ряда каучуков, а также исследованы кристаллизационные процессы в эластомерах и пути их регулирования (см. гл. 2, 4).

Развитие научных исследований и создание новых каучуков с ценным комплексом свойств определяло изменения в структуре производства синтетических каучуков в СССР.

Доля наиболее высококачественных каучуков — стереорегулярных изопренового и бутадиенового возросла с 29,5% в 1970 г. до 44,5% в 1975 г., в том числе полиизопрена до 28% за счет снижения доли бутадиен-стирольных (метилстирольных) и натрий-бутадиеновых каучуков.

Технико-экономические показатели производства синтетических каучуков определяются в основном стоимостью основных мономеров — бутадиена, изопрена, стирола, используемых при их синтезе.

Основными методами получения бутадиена в настоящее время в мировой практике являются: двухстадийное дегидрирование бутана, одностадийное, дегидрирование бутана под вакуумом, дегидрирование бутиленов и извлечение из C_4 -фракции пиролиза низкооктановых топлив. Последний способ по технико-экономическим показателям имеет значительные преимущества перед другими методами синтеза бутадиена.

Одновременно с разработкой промышленного синтеза полиизопрена в Советском Союзе были разработаны и реализованы два процесса получения изопрена: двухстадийное дегидрирование изопентана и двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через диметилдиоксан.

В настоящее время СССР располагает крупным производством изопрена.

В США был разработан и осуществлен трехстадийный синтез изопрена из пропилена.

В Италии в промышленном масштабе осуществлен синтез

изопрена из ацетилена и ацетона. Последний известен в СССР как метод А. Е. Фаворского, под руководством которого он разрабатывался на Опытном заводе литер Б в 1939—1941 гг. и был доведен до создания крупной опытной установки.

Все указанные процессы получения изопрена по технико-экономическим показателям примерно равноценны.

Более экономичными являются методы дегидрирования изоамиленов и выделения изопрена из C_5 -фракции пиролиза нефтяных углеводородов.

Однако эти методы не обеспечивают получения в СССР необходимого количества изопрена из-за недостаточности сырьевой базы.

Разработка в последние годы катализаторов для окислительного дегидрирования углеводородов позволила создать новые эффективные процессы получения бутадиена и изопрена (см. гл. 33).

Основным промышленным способом получения стирола и α -метилстирола во всех странах является дегидрирование этил- и изопропилбензола.

В Советском Союзе в НИИМСК и ряде других институтов в большом масштабе ведутся исследования по усовершенствованию существующих и разработке новых процессов получения мономеров, при этом особое внимание уделяется проблеме синтеза изопрена.

В книге дается краткое описание некоторых преимущественно разработанных в СССР технологических процессов получения основных мономеров, используемых при производстве синтетических каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kaut. u. Gummi Kunst.*, 1974, № 6, 260; *Rev. gener. caout.*, 1975, v. 52, № 4, p. 207—028.
2. *Gummi, Asbest, Kunst.*, 1971, Bd. 24, № 1, S. 9—18, 56.
3. *Rubb. Trends*, 1973, № 59, 38; «Экономика промышленности», 1974, № 26, с. 192.
4. *Gummi, Asbest, Kunst.*, 1973, Bd. 26, № 1, S. 6—12, 22—27.
5. *Лебедев С. В.* Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПИ, 1913.
6. *Долгопоск Б. А.* Исследования в области полимеризации. Труды ВНИИСК, Л., 1948, 200 с.
7. *Коротков А. А.* Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Прага, 1957, доклад 66.
8. *Долгопоск Б. А.* Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, № 6, с. 1171—1195.
9. *Furukawa J., Hiroi R., Nakonishi M. J.* *Polym. Sci.*, 1969, v. 7, p. 671.
10. *Шаталов В. П.* «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 49—51.
11. *Петров Г. Н., Толстомятов Г. М., Красильникова С. М. и др.* Авт. свид. СССР 445295, 1973.

РАЗДЕЛ



**МОЛЕКУЛЯРНАЯ
СТРУКТУРА
И
МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ЭЛАСТОМЕРОВ**

**Нав. Л
Библиотека**

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Отличительным свойством каучукоподобных материалов, или эластомеров, позволяющим выделить их в особый класс соединений, является их высокоэластичность, т. е. способность к большим обратимым деформациям при малом модуле упругости. Именно это свойство определяет в первую очередь техническую ценность каучукоподобных материалов.

Высокоэластичность, также как и ряд других особенностей поведения эластомеров, обусловлена их молекулярной структурой. Все эластомеры относятся к высокополимерам цепного строения, т. е. состоят из гигантских цепных молекул, в которых тысячи повторяющихся структурных единиц (мономерных звеньев) соединены последовательно обычными валентными связями.

В пространстве полимерная цепь вследствие определенной свободы вращения атомных групп вокруг единичных связей может принимать множество различных свернутых конфигураций. Таким образом, молекулы эластомеров представляют собой длинные свернутые в клубки непрерывно флюктуирующие цепи.

Связь между своеобразной структурой эластомеров и их способностью к необычайно большим обратимым деформациям очевидна. Качественно она может быть описана следующим образом. Под действием внешних сил, например, растяжения, молекулярные цепи могут разворачиваться, принимая менее свернутые конфигурации, частично ориентированные в направлении оси растяжения. Стремление молекулярных цепей перестроиться таким образом, чтобы принять свои первоначальные конфигурации, обусловленное уменьшением энтропии вытянутых, частично упорядоченных состояний цепи, приводит к возникновению упругой возвращающей силы.

К цепным высокополимерам относятся также ряд пластмасс, волокнообразующие материалы и другие, однако только эластомеры обладают высокоэластическими свойствами в широкой области температур, важных для практического использования материалов. Эта особенность поведения эластомеров связана с тем, что помимо цепного строения необходимым условием высокоэластичности является достаточная внутренняя подвижность системы, которая обеспечивается отсутствием значительной кристалличности и сравнительно слабым межмолекулярным взаимодействием цепей.

Из изложенного непосредственно следует, что свойства высокополимеров, в том числе эластомеров, определяются не только

химической природой, но и структурными параметрами молекулярных цепей: их размерами, пространственным расположением мономерных звеньев, наличием разветвленных структур и т. д. Поэтому одной из важнейших задач науки о полимерах является разработка теоретических и экспериментальных методов исследования молекулярных параметров, обеспечивающих количественную характеристику структуры макромолекул, и установление связи между этими параметрами и свойствами материалов.

В настоящей главе кратко изложены важнейшие сведения о молекулярном строении полимеров, необходимые для понимания связи между структурными характеристиками полимеров и их свойствами, с одной стороны, и условиями получения, с другой. Рассмотрены также некоторые свойства разбавленных растворов полимеров, так как методы, основанные на изучении этих свойств, являются в настоящее время главным источником информации о структуре макромолекул. Подробно эти вопросы освещены в ряде монографий [1—5].

ОСНОВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Микроструктура полимерных цепей. Важными элементами молекулярной структуры синтетических каучуков, совокупность которых принято называть микроструктурой полимера, являются строение, пространственная конфигурация и характер взаимного расположения и чередования основных звеньев, образующих молекулярные цепи.

Основными параметрами микроструктуры являются следующие.

1. *Цис- и транс-конфигурации* мономерных звеньев относительно жестких участков цепи, не допускающих внутреннего вращения.

В карбоцепных полимерах такими участками являются двойные связи между углеродными атомами основной цепи. Как известно, *цис-транс-изомерия* в цепях этих полимеров приводит к принципиальному различию в их свойствах. Так, *транс-изомеры* полимеров бутадиена и изопрена, более вытянутые в пространстве, кристалличны вплоть до сравнительно высоких температур, в то время как *цис-изомеры* при обычных температурах в основном аморфны и являются важнейшими эластомерами. Для других карбоцепных полимеров, например, полипентенамеров, более ценными свойствами, как эластомеры, обладают *транс-изомеры* в связи с тем, что температура плавления кристаллов *цис-изомеров* смещена в область очень низких температур*.

2. Взаимное расположение в молекулярных цепях звеньев, содержащих различные боковые группы по типу «голова к хвосту» и «голова к голове». Различия в построении по этому признаку

* В некоторых случаях, например, для полимеров высших диенов, может иметь место *цис-транс-изомерия* относительно двойных связей в коротких боковых цепях, однако ее влияние на свойства полимеров, естественно, менее существенно и практически не изучено.

характерны для полимеров-изопрена (НК и синтетический *цис*-1,4-полиизопрен), сополимеров на основе пропилена и на основе ряда циклических органических окисей и др. Они могут оказать заметное влияние на физические свойства полимеров, связанные с их способностью к высокой ориентации и кристаллизации.

3. Присоединение мономерных звеньев в молекулярных цепях полимеров сопряженных диенов в положении 1,4, 1,2 или 3,4; от содержания 1,2- и 3,4-присоединений непосредственно зависит молярная когезия полимеров и, соответственно, их температура стеклования.

4. Наконец, полимерные цепи, содержащие асимметричные атомы углерода (например, виниловые цепи с различными заместителями, некоторые полимеры на основе циклических органических окисей и др.), при расположении звеньев «голова к хвосту» могут состоять из хаотически расположенных правых и левых стереоизомеров, определяемых расположением заместителей по одну или другую сторону от цепи, вытянутой в плоский зигзаг. Такие цепи называют атактическими. В тех случаях, когда однотипные заместители расположены по одну сторону вытянутой цепи, т. е. цепи состоят из одинаковых стереоизомеров, полимер называют изотактическим, если расположение заместителей регулярно чередуется — синдиотактическим.

Важно отметить, что в зависимости от типа каталитической системы, механизма и условий процесса полимеризации содержание и взаимное чередование различных конфигураций звеньев варьируется в широких пределах от хаотического распределения в цепях всех возможных пространственных структур до регулярно построенных цепей, состоящих из однотипных и одинаково расположенных звеньев.

В настоящей главе не рассматриваются подробно закономерности влияния различных элементов микроструктуры на физические свойства полимеров. Нужно однако еще раз подчеркнуть тот очевидный факт, что регулярность строения молекулярных цепей оказывает решающее влияние на способность эластомеров к высокой ориентации и кристаллизации, от которой, в частности, зависят многие их свойства.

Поэтому открытие стереоспецифической полимеризации, в результате которой стало возможным получение пространственно регулярных полимеров, определило в значительной степени направление исследований в области синтеза новых полимеров в последнее десятилетие.

Начало исследованиям микроструктуры синтетических каучуков было положено С. В. Лебедевым, впервые применившим для этой цели метод озонирования. Этот метод и в настоящее время успешно применяется для исследования таких элементов микроструктуры, как содержание 1,2-, 3,4- и 1,4-звеньев и порядок чередования различных звеньев в цепях [6, 7]. Однако наиболее плодотворными для исследования микроструктуры являются физические методы, такие как ИК-спектроскопия [8], ЯМР-спектроскопия

[9—11], рентгеноструктурный анализ [12, 13]. Спектры ЯМР высокого разрешения позволяют определять с большой точностью *цис-транс*-изомерию и взаимное расположение мономерных звеньев [11], а также содержание изо- и синдиотактических последовательностей в цепях полимеров [10, с. 356].

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Важнейшим молекулярным параметром, определяющим физические и технические свойства полимеров, в частности, их способность к высокоэластической деформации, является длина молекулярных цепей, которая обычно характеризуется степенью полимеризации P , т. е. числом мономерных звеньев, входящих в цепь, или молекулярной массой M , равной $M = Pt$, где t — молекулярная масса мономерного звена. Величина молекулярной массы эластомеров обычно имеет порядок 10^5 — 10^6 , хотя в последнее время для получения различных резиновых изделий все шире используются так называемые низкомолекулярные полимеры с M порядка 10^3 — 10^4 .

Хорошо известно, что практически все синтетические и природные эластомеры полидисперсны с точки зрения молекулярной массы, т. е. представляют собой смесь макромолекул различной молекулярной массы. Поэтому величины молекулярной массы, приводимые для того или иного эластомера, всегда представляют собой некоторые средние значения, причем характер усреднения зависит от метода, использованного при их определении.

Полидисперсность полимеров может быть количественно описана с помощью функции распределения по молекулярным массам, т. е. зависимости относительного числа или весовой доли макромолекул с данной молекулярной массой $q_w(M)$ от величины M . Функция распределения макромолекул по молекулярным массам определяется соотношением скоростей элементарных реакций процесса полимеризации (инициирования, роста, обрыва цепей) и особенностями зависимости этих скоростей от длины цепи и условий процесса.

С другой стороны характер полидисперсности, наряду со средним значением M , оказывает принципиальное влияние на свойства полимеров. Поэтому определение параметров молекулярно-массового распределения (ММР) является одной из первостепенных задач структурной характеристики полимеров, необходимой как при изучении механизма полимеризации, так и при установлении связи структуры со свойствами.

Большинство методов определения средних молекулярных масс и ММР полимеров основаны, как уже указывалось, на исследовании различных свойств их разбавленных растворов.

Среднечисленная молекулярная масса $\bar{M}_n$, определяемая соотношением

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (1)$$

(где N_i — число молекул с молекулярной массой M_i в образце; w_i — их весовая доля) может быть измерена при использовании так называемых коллигативных методов, основанных на исследовании различных свойств растворов, связанных с понижением активности растворителя в растворе по сравнению с активностью чистого растворителя (и, соответственно, определяемых числом растворенных частиц в единице объема), [2, 4, 5, 14].

Среди этих методов единственным пригодным для измерения достаточно высоких молекулярных масс ($2 \cdot 10^4 < M < 10^6$) является метод, основанный на измерении осмотического давления.

Для исследования более низкомолекулярных полимеров используются методы: криоскопический, эбулиоскопический, метод ИТЭК (измерение тепловых эффектов конденсации пара), иногда называемый методом обратной осмометрии. Последние два метода в специальном исполнении с особо прецизионной аппаратурой используются для измерения молекулярных масс до $5 \cdot 10^4$ и даже выше [14, с. 154; 15].

Для определения среднечисленных молекулярных масс порядка 10^3 полимеров с функциональными группами может быть также использован метод определения количества концевых функциональных групп [14, с. 272]. Знание среднечисленных масс необходимо при исследовании кинетических закономерностей и механизма полимеризации.

Широко используются для характеристики полимеров средневесовые значения молекулярной массы ($\bar{M}_w$), более непосредственно связанные с рядом физических свойств полимеров.

Величина $\bar{M}_w$ определяется соотношением

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i \quad (2)$$

Такой тип среднего получают при использовании метода светорассеяния — измерения интенсивности света, рассеянного разбавленными растворами полимеров [2—4].

Очевидно, что для полидисперсных полимеров значения M , полученные различными методами и соответствующие различным типам усреднения, не равны друг другу. При любом распределении по молекулярным массам $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. Равные значения различных средних молекулярных масс свидетельствуют о монодисперсности полимеров. Поэтому соотношение между различными средними можно использовать для оценки полидисперсности. Чаще всего для этой цели используют отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, называемое обычно индексом полидисперсности.

Наиболее широко распространенным благодаря своей экспериментальной простоте методом первичной характеристики молекулярной массы является вискозиметрический метод, основанный на измерении так называемой характеристической вязкости $[\eta]$ полимеров в растворе [2, 3, 14]. Величина $[\eta]$ определяется увели-

чением относительной вязкости раствора $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ (где η_0 и η — вязкости растворителя и раствора) на единицу концентрации полимера C при $C \rightarrow 0$ и равна, соответственно,

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_r - 1}{C} \right) \quad (3)$$

Величина $(\eta_r - 1)$ называется обычно удельной вязкостью раствора ($\eta_{уд}$) и уравнение (3) записывается в виде:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right) \quad (4)$$

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой известным уравнением Марка — Куна — Хувинка:

$$[\eta] = K M^a \quad (5)$$

в котором коэффициенты K и a специфичны для каждой пары полимер — растворитель и определяются структурой молекулярной цепи полимера и характером его взаимодействия с растворителем.

Таким образом, вискозиметрический метод не является абсолютным, так как для количественного измерения M требуется предварительная градуировка метода — определение коэффициентов K и a . Градуировка должна быть проведена с помощью измерения величины $[\eta]$ и молекулярной массы (любым абсолютным методом) гомогенных с точки зрения молекулярной массы образцов или фракций.

Величины K и a для ряда синтетических каучуков в различных растворителях приведены в приложении к главе 3.

При отсутствии значений K и a для исследуемых каучуков вискозиметрические данные используют для относительной оценки молекулярной массы.

Для полидисперсных полимеров вискозиметрический метод дает специфическую средневязкостную молекулярную массу, определяемую соотношением:

$$\bar{M}_\eta = (K \sum w_i M_i^a)^{1/a} \quad (6)$$

Так как для обычных эластомеров $0,5 < a < 0,8$, то, очевидно, для них $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$.

Важнейшими методами характеристики ММР являются методы седиментации в ультрацентрифуге (УЦФ) и гель-хроматографии, а также методы фракционирования, основанные на зависимости растворимости полимеров в критической области (соответствующей началу расслоения системы полимер — растворитель) от молекулярной массы.

Первые два метода при соответствующей обработке результатов дают наиболее полную и строгую характеристику ММР; тем не менее методы непосредственного фракционирования с выделением фракций, несмотря на свою трудоемкость и длительность, сохраняют большое значение, во-первых потому, что обеспечивают

(например, при использовании методики дробного осаждения) получение сравнительно больших количеств гомогенных фракций и, во-вторых (при фракционировании в колонках методом элюирования из тонких пленок) они позволяют без использования сложного оборудования получать с достаточно хорошим приближением кривые ММР и для таких полимеров, для которых применение метода УЦФ и гель-хроматографии сталкиваются с рядом специфических трудностей. Указанные методы исследования ММР, а также другие методы, имеющие более ограниченное применение, подробно описаны в ряде монографий [4, 14, 16].

Разветвленность молекулярных цепей и сшитые структуры в полимерах. В процессе полимеризации наряду с линейными молекулярными цепями могут образоваться разветвленные цепи различного строения [2, 17, 18]. В зависимости от характера присоединения ветвей макромолекулы можно разделить на статистические (рис. 1, б), звездообразные (рис. 1, в) и гребневидные, в которых ветви различной длины присоединены к основной цепи (рис. 1, а). Число ветвей, выходящих из каждого узла разветвления, называют функциональностью разветвлений f .

В макромолекулах эластомеров обычно имеет место статистическая разветвленность, возникающая либо при полимеризации в результате реакций передачи активных центров на полимерную цепь, либо при поликонденсации бифункциональных мономеров в присутствии небольших примесей полифункциональных соединений.

При полимеризации диенов реакции передачи цепи могут приводить как к образованию трифункциональных узлов разветвления, например, в случае отрыва водорода от углерода α -метиленовой группы, так и к образованию тетрафункциональных узлов при

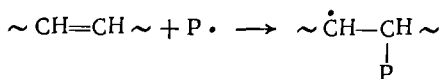


Рис. 1

Модели разветвленных макромолекул:

а — гребнеобразно разветвленные; б — статистически разветвленные; в — звездообразные.

реакции присоединения полимерного активного центра $P\cdot$ к двойной связи:



Количественной мерой разветвленности является плотность разветвления ρ , определяемая, как отношение числа разветвленных звеньев к их общему числу.

При реакциях передачи цепи плотность разветвления, естественно, определяется соотношением скоростей реакций разветвления и роста, в поликонденсационных процессах — долей полифункциональных звеньев. В связи с тем, что энергия активации реакций разветвления и, соответственно, температурный коэффициент их скорости, выше энергии активации роста цепи, разветвленность большого числа полимеров увеличивается с ростом температуры; разветвленность также увеличивается с глубиной полимеризации, так как при этом возрастает вероятность взаимодействия активных центров с полимерными цепями.

Количественной мерой разветвленности является также среднее число узлов разветвления в макромолекуле n или число ветвей l . Эти величины связаны соотношением $l = (f - 1)n + 1$, причем термином ветвь для статистической разветвленности обозначают не только отрезок между узлом разветвления и свободным концом, но и отрезки цепи между двумя соседними узлами.

Благодаря статистическому характеру разветвленности число узлов в макромолекуле (при данной величине ρ) пропорционально ее молекулярной массе. Поскольку возникновение в данной макромолекуле разветвлений влечет за собой ускорение ее роста (растет одновременно несколько концов) и, соответственно, увеличение вероятности дальнейшего разветвления, процесс разветвленности приводит к расширению молекулярно-массового распределения. При этом наиболее высокомолекулярные фракции содержат наибольшее число ветвей.

Если плотность разветвления превышает некоторую критическую величину $\rho_{\text{кр}}$ в системе возникают частицы надмолекулярных, а затем и макроскопических размеров, представляющие собой трехмерные пространственные структуры [2]. С точки зрения обычных молекулярных представлений их молекулярные массы и размеры можно назвать бесконечно большими. Образование таких структур проявляется в резком скачкообразном увеличении вязкости системы при полимеризации в массе и в появлении геля в растворах полимеров.

Незначительное увеличение ρ в области $\rho \geq \rho_{\text{кр}}$ приводит к быстрому увеличению содержания геля вплоть до практически полного перехода полимера в трехмерную структуру. Состояние системы, соответствующее значению $\rho_{\text{кр}}$ называют обычно точкой гелеобразования (или точкой геля). С кинетической точки зрения образование бесконечно больших трехмерных структур при

полимеризации, сопровождающейся разветвлениями, аналогично взрыву при цепных реакциях в газах.

Трехмерные структуры, образующиеся вблизи точки геля, имеют весьма несовершенную сетчатую структуру с огромным количеством свободных концов.

Величина $\rho_{кр}$ в большинстве случаев весьма невелика. Так, для случая тетрафункциональных узлов разветвления, который соответствует введению перекрестных сшивок в линейный полимер (типа сшивания по двойным связям)

$$\rho_{кр} = 1/P \quad (7)$$

где P — степень полимеризации.

Таким образом, для возникновения геля в системе линейных макромолекул достаточно ввести в среднем одно разветвленное звено на молекулу — одну сшивку на 2 молекулы. Если исходный линейный полимер полидисперсен, величина $\rho_{кр}$ будет еще меньше. Это соотношение имеет место и при одновременном протекании реакции сшивания по двойным связям и роста цепей, только величина P имеет в этом случае несколько искусственный смысл средней степени полимеризации макромолекул, полученных после разрыва всех сшивок.

Высокая плотность разветвления без образования трехмерных сеток может иметь место при реакциях передачи цепи на полимер с отрывом водорода. В этом случае, когда каждый акт разветвления приводит одновременно к образованию одной дополнительной ветви и обрыву одного растущего конца, критические условия гелеобразования не могут быть достигнуты. Классическим примером такого процесса является процесс получения полиэтилена высокого давления.

Специфические сшитые структуры образуются в условиях, когда критическая плотность разветвлений достигается в объеме, по тем или иным причинам ограниченном коллоидными размерами. Например, при эмульсионной полимеризации образуются структуры, сшитые в пределах одной латексной частицы — микрогель. Такие образования могут иметь молекулярные массы порядка 10^7 — 10^9 и значительную плотность сшивки ($\rho \sim 10^{-3}$). Микрогель особого строения образуется в некоторых случаях при полимеризации в растворах под действием гетерогенных катализаторов. Образование такого микрогеля связано, по-видимому, с сорбцией растущих или мертвых полимерных цепей на поверхности частиц катализатора с последующим химическим связыванием цепей вследствие катионной активности каталитической системы [18, 19].

В связи с малой долей разветвленных звеньев спектроскопические методы исследования, включая метод ЯМР, не достаточно чувствительны для обнаружения разветвленности в полимерных цепях. Методы ее изучения основаны на измерении размеров макромолекул в растворе и будут кратко охарактеризованы в следующем параграфе.

В специальном случае разветвлений, сохраняющих на концах функциональные группы, имеющем принципиальное значение при исследовании молекулярной структуры низкомолекулярных полимеров, для определения степени разветвленности (равнозначной в этом случае функциональности цепи) могут быть применены следующие методы: сравнение среднечисленной молекулярной массы, определенной любым из коллигативных методов, с молекулярной массой, полученной по числу концевых групп [20]; определение зависимости точки гелеобразования от конверсии концевых групп при реакции совместной поликонденсации исследуемого полимера с полифункциональным соединением известной функциональности — метод гель-точки [21, 22]; фракционирование по степени функциональности, основанное на зависимости адсорбции макромолекул на активных насадках от числа функциональных групп в молекуле [23].

Молекулярная структура сополимеров. Молекулярная структура сополимеров, наряду с обычными структурными характеристиками, в значительной степени определяется параметрами, специфичными для этого класса эластомеров. К таким параметрам в первую очередь следует отнести композиционную неоднородность сополимера (т. е. наличие в нем молекул различного состава) и характер чередования звеньев сомономеров в молекулярных цепях. Предельными случаями различного чередования звеньев являются, очевидно, блоксополимеры, с одной стороны, и альтернантные сополимеры, с другой.

Распределение звеньев в цепях сополимера характеризуют различными параметрами в зависимости от задачи исследования. Во многих случаях удобным оказалось использовать, так называемое «блоковое число», определяемое как среднее число блоков, приходящееся на каждые 100 мономерных звеньев [24]. Эта величина находится в простой связи с параметрами, используемыми в теории сополимеризации, и рядом структурных характеристик цепи, например долей связей данного типа. В других случаях более наглядной представляется характеристика распределения звеньев в цепях долей звеньев данного сорта, содержащихся в последовательностях определенной длины. Для блоксополимеров полезной характеристикой является коэффициент полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ для каждого компонента, который, очевидно, непосредственно связан с распределением по длине и числу блоков.

Распределение звеньев, естественно, зависит от относительного содержания сомономеров в макромолекуле, а для цепей данного состава, как показали расчеты ряда авторов [25], однозначно определяется произведением констант сополимеризации ($r_1 r_2$). Если произведение $r_1 r_2 = 1$, то вероятность присоединения мономерного звена к цепи не зависит от природы активного конца, и распределение звеньев полностью хаотично. При $r_1 r_2 < 1$ вероятность чередования разнородных звеньев увеличивается, и в пределе распределение звеньев стремится к альтернантному. Значение $r_1 r_2 > 1$

благоприятствует образованию длинных последовательностей однородных звеньев.

На рис. 2 представлены результаты расчета зависимости доли звеньев в последовательностях по 10 и более звеньев от состава макромолекул для различных значений $r_1 r_2$.

Очевидно, что если соответствующий гомополимер способен кристаллизоваться, то появление длинных блоков приводит к частичной кристаллизации сополимера. Поэтому наличие композиционной неоднородности в этих областях составов может привести к возникновению кристалличности, не соответствующей среднему составу сополимера.

Основной причиной наблюдаемой композиционной неоднородности является, очевидно, изменение состава полимеризующейся системы по ходу процесса. В общем случае, это изменение и, соответственно, композиционная неоднородность могут быть рассчитаны на основании уравнения сополимеризации Майо — Льюиса [26]. Однако далеко не все сополимеризующиеся системы подчиняются этому уравнению, полученному, как известно, в предположении постоянства констант сополимеризации (их независимости от состава системы, времени и конверсии мономеров), отсутствия влияния на скорость присоединения мономеров звеньев, предшествующих концевому, и необратимости процессов полимеризации. Отклонение процессов сополимеризации от закономерностей, предсказываемых этим уравнением, может быть обусловлено также рядом специфических причин, в частности, возникновением деполимеризационных процессов и реакций передачи цепи с разрывом [27], наличием в системе активных центров различной природы, появле-

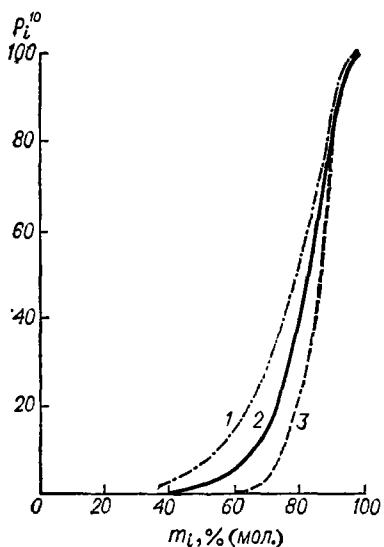


Рис. 2

Зависимость доли звеньев i -го сомономера, содержащихся в последовательностях по 10 и более звеньев (P_i^{10}) от его мольного содержания в цепи (m_i):

1 — $r_1 r_2 = 3$; 2 — $r_1 r_2 = 1$; 3 — $r_1 r_2 = 0.03$

нием гетерофазности [27], увеличением вязкости системы или других условий, приводящих к неравновесности процесса полимеризации.

Композиционная неоднородность возникает и просто вследствие статистического характера процесса сополимеризации. Такая неоднородность, называемая некоторыми авторами «мгновенной» неоднородностью [27], для полимеров достаточно высокой молекулярной массы очень невелика и практически не может быть обнаружена современными методами.

Следует отметить, что хотя в последние годы изучение тонкой структуры сополимеров привлекает большое внимание исследователей, возможности применяемых методов еще весьма ограничены, особенно в отношении характеристики чередования звеньев. В ряде случаев сведения об этом параметре могут быть получены методом ЯМР [9—11].

Известны работы по определению характера распределения звеньев сомономеров в цепи методами химической деструкции [28] и пиrolитической хроматографии [29, 30].

Композиционная неоднородность, помимо применения различных способов фракционирования в системах, чувствительных к изменению состава [16], может быть исследована с помощью ряда физических методов. Так, для сополимеров, компоненты которых различаются по своим физическим характеристикам (показателю преломления, плотности, спектрам поглощения) были предложены следующие методы: измерения интенсивности рассеянного света в растворителях с различным показателем преломления [3]; скоростной седиментации с одновременной регистрацией в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [31] и седиментации в градиенте плотности [27].

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ * И РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

Длина молекулярной цепи, вытянутой в плоский зигзаг, $h_{\text{макс}}$ определяется числом мономерных звеньев, составляющих цепь, длиной связей и величиной валентных углов. Эта длина, однако, является далеко не достаточной характеристикой размеров макромолекул.

Как уже указывалось, благодаря возможности поворотов элементов цепи вокруг ординарных связей, молекулярные цепи способны принимать в пространстве огромное число изогнутых конфигураций и представляют собой, таким образом, свернутые клубки, которые непрерывно флюктуируют, переходя из одной конфигурации в другую. Физические свойства полимеров, связанные с размерами молекулярных клубков, естественно, зависят от величин,

* В последние годы вместо термина конфигурация в литературе часто используют альтернативный термин конформация. Мы применяем первый из них в соответствии с его более общим характером и терминологией, принятой в молекулярной физике [32].

характеризующих размеры, усредненных по всем возможным конфигурациям.

В качестве характеристики пространственных конфигураций макромолекулы и их размеров чаще всего используют средне-квадратичную величину расстояния между концами молекулярной цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ (усреднение проводится по всем возможным конфигурациям цепи).

Размеры молекулярных клубков помимо числа n и длины связей l и валентных углов определяются условиями внутреннего вращения в цепях. Статистические расчеты зависимости величины $\bar{h}^2$ от этих параметров были проведены для ряда моделей молекулярных цепей, различающихся по степени их приближения к реальным цепям. Простейшей из этих моделей является цепь, состоящая из свободносочлененных звеньев. В такой цепи направления соседних звеньев полностью некоррелированы, т. е. все направления любого звена равновероятны и независимы от направлений его соседей по цепи. Задача нахождения распределения конфигураций для такой цепи аналогична так называемой задаче свободных блужданий (нахождения пути свободно диффундирующей частицы, например, молекулы газа), и решение ее приводит к соотношению [1—3]:

$$\bar{h}^2 = nl^2 \quad (8)$$

Из этого соотношения следует, что средний квадрат расстояний между концами макромолекулы и, соответственно, средний квадрат радиуса молекулярного клубка, пропорциональны числу связей в цепи, или ее степени полимеризации.

Несмотря на явную искусственность модели свободно-сочлененной цепи этот фундаментальный вывод оказывается справедливым для реальных молекулярных цепей любого строения. Однако в то время как для свободно-сочлененных цепей отношение $\bar{h}^2/nl^2$ равно единице, для реальных цепей это отношение зависит от геометрии цепи и вида кривой потенциальной энергии внутреннего вращения звеньев. Для лучшего понимания этого положения приведем соотношения, связывающие величину $\bar{h}^2$ с параметрами цепи для некоторых простых моделей цепей [1].

Для цепи с фиксированными валентными углами, но полной свободой вращения вокруг связей

$$\bar{h}_{\text{св. вр.}}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \quad (9)$$

где β — угол, дополнительный к валентному.

Для цепей с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (10)$$

здесь η — средний косинус угла внутреннего вращения.

Таким образом, отношение $\bar{h}^2/nl^2$ показывает, насколько размеры молекулярного клубка увеличены за счет влияния фиксиро-

данного валентного угла и заторможенности внутреннего вращения по сравнению со свободно-сочлененной цепью с теми же значениями n и l .

Для характеристики молекулярных цепей часто используют также отношение размеров клубка к размерам, которые имела бы та же макромолекула при условии свободного вращения вокруг всех простых связей цепи главных валентностей $\sigma = \hbar^2 / \hbar^2_{\text{св. вр}}$ (при сохранении валентного угла). Как видно из сравнения уравнений (9) и (10), величина σ определяется влиянием на размеры клубка только факторов, связанных с условиями внутреннего вращения в цепи. Влияние валентных углов, т. е. геометрической структуры цепи, при такой характеристике исключается.

В ряде случаев более удобной величиной является отношение $\hbar^2 / M$.

Из изложенного ясно, что все эти параметры не зависят от молекулярной массы, характеристичны для макромолекул данного строения и несколько различным образом описывают способность молекулярных цепей сворачиваться в пространстве — степень их свернутости. Обычно эти параметры определяют термином равновесная (термодинамическая) гибкость цепей.

Для большинства эластомеров величина σ лежит в пределах 1,4—1,9 [3, с. 286]. Наибольшей гибкостью обладают молекулярные цепи полимеров диенов — полибутадиен, полиизопрен [3, 32, 33], а также макромолекулы, содержащие кислород в цепи главных валентностей — полиоксиэтилен, полиметилсилоксаны [3, с. 286; 34, 35].

Условия внутреннего вращения, в значительной степени влияющие на размеры молекулярных цепей, определяются структурой связей и взаимодействием между атомами и группами, являющимися близкими соседями в цепи (разделенными не более, чем несколькими связями). Эти взаимодействия называют взаимодействиями ближнего порядка в отличие от взаимодействий дальнего порядка (объемных эффектов), обусловленных случайным сближением в пространстве структурных единиц, удаленных друг от друга по цепи [2, 3].

Статистические расчеты, некоторые результаты которых приведены выше (см. стр. 30), не учитывали взаимодействий дальнего порядка, т. е. были проведены в предположении о том, что молекулярные цепи могут самопересекаться. Иначе говоря мы имели дело с бесконечно тонкими (так называемыми бестелесными) цепями. Невозможность нахождения двух звеньев молекулярной цепи в одном и том же элементе пространства приводит к запрещению части конфигураций и, соответственно, увеличению размеров клубка.

При этом следует иметь в виду, что молекулярные цепи свернуты чрезвычайно свободно. Если рассчитать плотность изолированного молекулярного клубка исходя из его объема и молекулярной массы, она окажется в 10^2 — 10^3 раз меньше плотности полимера в массе. В разбавленных растворах полимеров все пространство между звеньями полимерных молекул заполнено

молекулами растворителя, и взаимодействиями дальнего порядка определяются не только собственным объемом мономерных единиц, но и взаимодействием этих звеньев с окружающими их молекулами растворителя (эффективным объемом звена). В плохих растворителях разбухание молекулярных клубков за счет невозможности совмещения двух полимерных звеньев в одной точке пространства может компенсироваться уменьшением его размеров вследствие энергетической выгоды взаимодействия звеньев цепи друг с другом по сравнению с их взаимодействием с растворителем. Такое преимущественное взаимодействие приводит к большей вероятности свернутых плотных конфигураций и, соответственно, к уменьшению эффективного объема мономерных единиц. В хороших растворителях эффективный объем мономерных единиц и, соответственно, размеры клубка, напротив, увеличиваются.

Подбором растворителя и температуры можно найти условия, при которых эффективный объем звеньев становится равным нулю. Температура, при которой выполняются эти условия была названа Флори Θ -точкой, а соответствующие растворители Θ -растворителями.

В этих условиях молекулярные цепи сворачиваются как бесконечно тонкие не занимающие объема нити, и размеры макромолекул (называемые обычно невозмущенными размерами) определяются только величинами l , β и взаимодействиями ближнего порядка.

Таким образом, экспериментально определяемые размеры макромолекул зависят от растворителя, и сопоставление экспериментальных значений со структурой молекулярных цепей возможно только в случае проведения измерений в Θ -точке, или приведения данных, полученных в хороших растворителях, к «идеальным» условиям; такое приведение может быть сделано на основе существующих теоретических представлений [36].

Θ -температура в растворах полимеров эквивалентна температуре Бойля у реальных газов, при которой отталкивание между парой молекул в точности компенсируется их взаимным притяжением.

Аналогично поведению реальных газов в точке Бойля растворы полимеров в указанных условиях ведут себя, как идеальные. В частности, в Θ -условиях второй вириальный коэффициент в концентрационной зависимости осмотического давления обращается в нуль, и растворы полимеров подчиняются закону Вант-Гоффа вплоть до концентраций в несколько процентов. Определение условий обращения в нуль второго вириального коэффициента уравнения осмотического давления является, таким образом, одним из способов нахождения Θ -температуры.

Термин «термодинамически идеальный растворитель» в применении к растворам полимеров, таким образом, отнюдь не соответствует понятию хорошего растворителя, а, напротив, относится к растворителям, в которых полимеры высокой молекулярной массы находятся на грани высаживания.

Как известно, процесс растворения веществ друг в друге (смешение компонентов) сопровождается изменением свободной энергии системы ΔF . При этом лишь в том случае, когда ΔF смешения отрицательна, т. е. $\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0$, имеет место самопроизвольное растворение (ΔH и ΔS — соответственно, изменение энтропии и энтальпии системы).

При растворении полимеров в низкомолекулярных жидкостях энтальпия смешения ΔH в большинстве случаев мала; в случае эластомеров она, как правило, положительна. Хорошая растворимость полимеров в большом числе растворителей обусловлена необычайно высокими значениями энтропии смешения. Именно с последним обстоятельством связаны и отклонения свойств растворов полимеров от свойств идеальных растворов. Теория растворов полимеров [2—5] позволила рассчитать энтропию смешения полимера с растворителем исходя из определения числа способов, которыми могут разместиться молекулы растворителя среди связанных в длинные гибкие цепи сегментов макромолекул (конфигурационную энтропию смешения). Несмотря на ряд существенных приближений используемой модели, полученные с ее помощью уравнения свободной энергии смешения и, соответственно, парциальных мольных свободных энергий компонентов системы (химических потенциалов полимера и растворителя) позволили объяснить важнейшие особенности поведения растворов полимеров.

Для сильно разбавленных растворов в несколько упрощенной форме уравнение для парциальной мольной свободной энергии растворителя $\Delta \bar{F}_1$ может быть представлено следующим образом:

$$\Delta \bar{F}_1 = RT \left\{ \frac{v_2}{X} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) v_2^2 \right\} \quad (11)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; X — отношение мольных объемов полимера и растворителя и соответственно, величина, пропорциональная молекулярной массе полимера; v_2 — объемная доля полимера в растворе.

Первый член скобки представляет собой величину химического потенциала растворителя для идеального раствора. Второй член описывает отклонения от идеальности, обусловленные особенностями структуры полимерных молекул. Величина χ является параметром, специфичным для данной системы полимер — растворитель и называется обычно параметром взаимодействия. Этот параметр включает в себя характеристику энергетического взаимодействия полимера с растворителем, определяемую разностью корней квадратных из плотностей энергии когезии полимера δ и растворителя δ_0 , а также специфические для данной системы

изменения энтропии (отличие энтропии смешения в данной системе от общей для любых полимерных систем конфигурационной энтропии). Величину δ обычно называют параметром растворимости.

Параметр χ не может быть рассчитан теоретически, но легко определяется экспериментально из концентрационной зависимости осмотического давления [2], а также по данным сорбции паров [37] или газожидкостной хроматографии [38].

Анализ уравнения (11) показывает, что величина χ является важной и удобной характеристикой термодинамического качества растворителя. Действительно, из уравнения (11) следует, что при $\chi < 0,5$ $\Delta \bar{F}_1 < 0$ (т. е. свободная энергия уменьшается при растворении) при любых значениях молекулярной массы и концентрации полимера. Это означает, что при $\chi < 0,5$ имеет место неограниченное смешение полимера любой молекулярной массы с растворителем. При $\chi > 0,5$ $\Delta \bar{F}_1$ становится больше нуля при определенных значениях X и v_2 , что указывает на возникновение двух, находящихся в равновесии, фаз: разбавленный раствор — набухший полимер.

Таким образом, отклонение значений χ от величины 0,5 является характеристикой совместимости полимеров с низкомолекулярными жидкостями. Параметр χ широко используется на практике для характеристики совместимости полимеров с растворителями и пластификаторами, набухания полимеров в различных средах, исследования полимерных трехмерных сеток методом набухания. В последнем случае знание величины χ позволяет количественно определять густоту сетки — число вулканизационных узлов в единице объема [2, с. 576].

Энтропийная природа растворимости высокополимеров обуславливает широко известное и важное в практическом отношении явление несовместимости полимеров. Огромное увеличение энтропии системы, связанное с многообразием возможностей размещения малых молекул растворителя среди полимерных звеньев, не имеет места при смешении макромолекул различных полимеров друг с другом, когда объемы молекул смешивающихся компонентов приблизительно равны.

С другой стороны, энергетические эффекты на одну макромолекулу высокополимера весьма велики в соответствии с большим числом контактирующих звеньев. Поэтому ничтожно малой положительной свободной энергии взаимодействия звеньев различной природы достаточно для того, чтобы полимеры не смогли растворяться друг в друге. Несовместимость полимеров является поэтому скорее правилом, чем исключением и наблюдается не только при смешении полимеров в массе, но и в хороших растворителях. Наблюдается даже расслоение сополимеров одинаковой химической природы, но с широкой гетерогенностью по составу. Исключение составляют полимеры с полярными заместителями, для которых взаимодействие разнородных звеньев энергетически выгодно и которые поэтому хорошо совмещаются друг с другом.

В настоящее время существует два основных метода определения размеров макромолекул: метод измерения угловой зависимости интенсивности света, рассеянного растворами макромолекул, позволяющий определять непосредственно величину $\overline{h^2}$ независимо от формы и структуры молекулярных клубков [2—4], и, более косвенный, но более простой экспериментально, метод измерения характеристической вязкости $[\eta]$, на котором мы подробнее остановимся ниже.

Для клубкообразных макромолекул величина $[\eta]$ связана со среднеквадратичными размерами и молекулярной массой соотношением [2—4]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M} \quad (12)$$

где Φ — константа Флори, по первоначальным представлениям одинаковая для всех систем полимер — растворитель.

Более подробные теоретические и экспериментальные исследования показали, что коэффициент Φ несколько изменяется с изменением термодинамического качества растворителей, а также при возникновении разветвленности в молекулярных цепях [39, 17].

Таким образом, размеры линейных макромолекул могут быть вычислены из соотношения (12).

Так как величина $\overline{h^2}/M$ для данного полимер-гомологического ряда (в Θ -растворителе), как было показано выше, постоянна, то уравнение (12) удобно записать в виде:

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\overline{h^2}}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \quad \text{или} \quad [\eta] = K M^{1/2}$$

В Θ -растворителе, следовательно, величина характеристической вязкости для линейных полимеров пропорциональна $M^{0.5}$.

В хороших растворителях уравнение для $[\eta]$ будет иметь вид:

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\overline{h^2}}{M} \right)^{3/2} \alpha^3 M^{1/2}$$

где α — множитель, характеризующий увеличение линейных размеров молекулярных клубков в результате объемных эффектов.

Так как α растет с ростом молекулярной массы, то для линейных цепей в хороших растворителях $[\eta] = K M^a$ с $a > 0,5$.

Это уравнение, известное как уравнение Марка — Куна — Хуви́нка, уже было приведено нами в начале настоящей главы в качестве эмпирического уравнения для определения молекулярной массы полимеров. Из приведенных уравнений видно, что, во-первых, параметры K и a специфичны для данной системы полимер-растворитель и, во-вторых, величина показателя степени a является характеристикой качества растворителя. Обычно для

клубкообразных макромолекул значения a лежат в пределах $0,5 < a < 0,8$.

Величина $a = 0,5$ является признаком идеального растворителя для данного полимера, отклонение от 0,5 в сторону больших значений соответствует улучшению растворителя.

При этом, как уже указывалось выше, установление величин K и a для данной системы полимер — растворитель должно производиться на основании измерений характеристической вязкости и молекулярной массы одним из абсолютных методов для гомогенных фракций полимера. Использование с этой целью образцов различной полидисперсности приводит к искажению зависимости $[\eta] = f(M)$.

Значения показателя $a < 0,5$ или искривление зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ в сторону оси абсцисс в сравнительно небольшом интервале молекулярных масс (около одного порядка) указывает на разветвленность молекулярных цепей.

На последнем замечании следует остановиться подробнее. В θ -условиях, когда молекулярные цепи ведут себя как бесконечно тонкие нити, способные к самопересечению, размеры разветвленных макромолекул естественно оказываются меньше размеров линейных цепей той же молекулярной массы, так как в этих условиях все ветви, выходящие из одного узла, сворачиваются независимо в одном и том же объеме. Очевидно поэтому, что размеры клубка данной молекулярной массы существенно уменьшаются с увеличением числа ветвей.

Так как для статистической разветвленности среднее число точек разветвления на одну макромолекулу растет пропорционально молекулярной массе, зависимость размеров и, соответственно, величины $[\eta]$ от молекулярной массы для разветвленных цепей ослабляются; прямая $\lg [\eta] - \lg M$ искривляется в сторону оси абсцисс, показатель a становится меньше чем 0,5.

Расчеты зависимости размеров макромолекул или $[\eta]$ от степени разветвленности [3, 17] лежат в основе практически единственного в настоящее время метода количественного определения разветвленности, заключающегося в сравнении измеренных в θ -растворителе размеров разветвленных макромолекул с размерами линейных макромолекул той же молекулярной массы. При этом размеры линейных макромолекул можно вычислить из экспериментальных данных для разветвленных цепей той же природы с помощью специальных методов экстраполяции данных к малым значениям молекулярных масс [40].

В заключение необходимо кратко остановиться на особенностях поведения сополимеров. Наличие в молекулярных цепях звеньев различной химической природы приводит к существенному изменению влияния взаимодействий дальнего порядка на размеры молекулярных клубков и свойства растворов. Эффективный объем звена для таких цепей определяется тремя различными типами взаимодействия полимерных звеньев (взаимодействием однородных звеньев типа AA и BB и разнородных звеньев типа AB), а также

взаимодействием растворителя с полимерными звеньями различной природы. Последнее может быть существенно неодинаковым, т. е. растворитель может быть селективным в отношении одного из компонентов сополимера.

В общем случае взаимодействия разнородных звеньев энергетически невыгодны, они отталкиваются друг от друга, что приводит к увеличению эффективного объема звена и, соответственно, к улучшению термодинамического качества растворителя и увеличению размеров молекулярного клубка. Таким образом, данный растворитель обычно оказывается лучше для сополимера, чем для каждого из его компонентов. Нередко наблюдается растворимость сополимера в растворителях, являющихся осадителями для обоих его компонентов. С другой стороны, в селективных растворителях, особенно в тех случаях, когда растворитель является осадителем для одного из компонентов, наблюдается явление внутримолекулярной несовместимости, сегрегации — пространственного разделения звеньев разной природы (аналогично описанному выше явлению несовместимости полимеров). Зависимость размеров таких сегрегированных макромолекул от молекулярной массы искажается, не подчиняется описанным выше закономерностям и, в частности, значение показателя степени $a = 0,5$ в уравнении $[\eta] = KM^a$ не является для сополимеров бесспорным признаком термодинамической идеальности системы, а значения $a < 0,5$ — признаком разветвленности молекулярных цепей. Наличие внутримолекулярной сегрегации, очевидно, наиболее характерно для цепей, содержащих длинные блоки хотя бы одного из компонентов.

Исследование размеров молекулярных клубков и структуры цепей сополимеров требует, таким образом, сугубо осторожного подхода и выполнения специфических условий [41].

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., Изд. АН СССР, 1959. 466 с.
2. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. Cornell University Press, 1953. 672 с.
3. Цветков В. Н., Френкель С. Я., Эскин В. Е. Структура макромолекул в растворе. М., «Наука», 1964. 719 с.
4. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М., «Наука», 1965. 510 с.
5. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968. 536 с.
6. Якубчик А. И. и др. ЖОХ, 1958, т. 28, с. 3090—3096.
7. Hackathorn M. J., Brock M. J. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1295—1302.
8. Эллиот А. ИК-спектры и структура полимеров. Пер. с англ. под ред. Р. Г. Жбанкова, М., «Мир», 1972, 159 с; Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., «Мир», 1966. 355 с.
9. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс. М., «Химия», 1966. 339 с.
10. Bovey F. A. Encyclopedia of Pol. Sci. a. Techn., N. Y., Wiley — Interscience, 1968, v. 9. 860 p.
11. Golub M. A. in The Chemistry of Alkenes. Ed. J. Zabicky. N. Y., Wiley — Interscience, 1970, 676 p.

12. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., Изд. АН СССР, 1963. 372 с.
13. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гостехтеоретиздат, 1952. 588 с.
14. Методы исследования полимеров. Под ред. П. В. Аллена, М., ИЛ, 1961. 334 с.
15. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1968, с. 55—81.
16. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. М., «Мир», 1971. 444 с.
17. Гречановский В. А. «Успехи химии», 1969, т. 38, с. 2195—2219.
18. Поддубный И. Я., Журн. ВХО им. Менделеева, 1974, № 6, с. 638—649.
19. Grchanovskii V. A., *Poddubnyi I Ya*, *Ivanova L. S.* Rubb. Chem. a. Techn., 1974, v. 47, p. 342—356.
20. Muenker A. H., Hudson D. E. J. Makromol. Sci., 1969, v. A3, p. 1465—1483.
21. Strecker R. A., Frensh D. M. J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, с. 1697—1712.
22. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Высокомол. соед., 1972, т. A14, с. 2291—2296.
23. Валуев В. И., Шляхтер Р. А. и др. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2728—2732.
24. Харвуд Р. Химия и технология полимеров, 1966, № 8, с. 3—20.
25. Natta G., Mazzanti C. e. a. Chim. e. Ind. (Milan), 1960, v. 42, p. 125; C. Tosi, Adv. Polym. Sci., 1968, v. 5, с. 451—462.
26. Алфрей Т., Борер Д., Марк Г. Сополимеризация, М., ИЛ, 1953. 265 с.
27. Мягченков В. А., Френкель С. Я. «Успехи химии», 1968, т. 37, с. 2247—2271.
28. Kolthoff J. M., Carr C. W. J. Polym. Sci., 1946, v. 1, p. 429—433.
29. Seno H. Makromol. Chem., 1972, Bd. 161. S. 195—205; Galin M. J. Macromol. Sci. Chem., 1973, v. 7, p. 873—888.
30. Масагутова Л. В., Гусева В. И., Алексеева К. В. Промышленность СК, 1970, № 12, с. 5—8; Алексеева К. В. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 386—394.
31. Поддубный И. Я., Подалинский А. В., Гречановский В. А. Высокомол. соед., 1972, т. A14, с. 714—721.
32. Флори П. Статистическая механика цепных молекул М., «Мир», 1971. 440 с.
33. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомол. соед., 1968, т. A10, с. 1381—1388.
34. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Высокомол. соед., 1969, т. A11, с. 693—697.
35. Mark J. E., Flory P. J. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1415.
36. Kurata M., Stockmayer W. H. Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1963, v. 3, p. 196—312 p.
37. Mandelkern L., Long F. A. J. Polym. Sci., 1951, v. 6, p. 457—469.
38. Березкин В. Г., Генкин А. Н. «Успехи химии», 1972, т. 41, с. 1136—1158.
39. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. ЖФХ, 1958, т. 32, с. 2464—2466; ЖТФ, 1959, т. 29, с. 75—93.
40. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1625—1634.
41. Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. и др. Высокомол. соед., 1967, т. A9, с. 2709—2717.

КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Молекулярная подвижность в полимерах и их физические состояния. В ряду макроскопических свойств полимерных материалов, определяющих области их применения, особая роль принадлежит механическим свойствам. Они у полимеров являются уникальными, не характерными для обычных низкомолекулярных веществ. Это обусловило выделение высокомолекулярных соединений в особый класс материалов, поведение которых не может быть охарактеризовано на основе обычных представлений об агрегатных состояниях вещества. Как известно, в молекулярной физике эти состояния определяют в зависимости от интенсивности и характера теплового движения его основных структурных и кинетических единиц. В случае низкомолекулярных веществ оба типа единиц совпадают, для полимеров же такое совпадение не имеет места. Их структурной единицей является макромолекула, но перемещение макромолекулы — это не одновременный акт, а совокупность последовательных перемещений отдельных сравнительно независимых субчастей цепи — кинетических сегментов. Такой сегмент, содержащий от нескольких единиц до нескольких десятков мономерных звеньев, и является основным типом кинетических единиц в полимере.

При достаточно высоких температурах, превышающих некоторое условное значение, называемое часто температурой текучести T_t , интенсивность сегментального движения в аморфных полимерах настолько высока, что не связанные в сетку макромолекулы способны под действием внешних механических нагрузок к значительным перемещениям друг относительно друга. Физическое состояние полимера, соответствующее таким температурам, называют вязкотекучим, поскольку для него характерны большие необратимые деформации (течение).

При более низких температурах ($T < T_t$) подвижность сегментов и связанные с ней перестройки конформаций цепей сохраняются значительными, однако они недостаточны для того, чтобы могло иметь место заметное изменение взаимного расположения центров тяжести макромолекул, по крайней мере при обычном времени наблюдения. Этому случаю соответствует важнейшее физическое состояние полимеров — высокоэластическое. Это состояние, присущее только высокомолекулярным соединениям, характеризуется, как уже указывалось ранее, тем, что материал способен к большим обратимым деформациям.

Наконец, при еще более низких температурах подвижность сегментов резко уменьшается; это уменьшение подвижности сегментов, как и другие явления, связанные с процессами молекулярного движения, носит кооперативный характер, вследствие чего полимер застекловывается и приобретает все признаки твердого тела. Стеклообразное состояние является третьим основным физическим состоянием полимера.*

Поскольку переход в стеклообразное состояние связан с фундаментальным изменением характера теплового движения в полимере, то этот переход носит качественный характер, а его температура T_c , называемая температурой стеклования, является важнейшей физической характеристикой полимера. Напротив, общность молекулярного механизма теплового движения в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях делает границу между ними чрезвычайно условной; T_t оказывается столь чувствительной к молекулярной массе, ММР полимера, а также к условиям деформирования, что не всегда может быть зарегистрирована как особая температура. Следовательно, при температурах, больших T_c , свойства полимера должны рассматриваться в рамках единых представлений о полимере как о своеобразной вязкоупругой жидкости.

В случае кристаллизующихся полимеров, изложенная выше картина значительно усложняется. Кристаллизация наступает всегда при температуре более высокой, чем T_c , а в ряде случаев и чем T_t [2] и тоже связана с резким ослаблением сегментального движения. Однако кристаллические области в полимерах составляют лишь большую или меньшую часть материала, они сосуществуют с аморфными областями, в которых сегментальное движение достаточно интенсивно. Свойства полимера при этом оказываются сильно зависящими от соотношения между содержанием обеих фаз, от их взаимного влияния и морфологии кристаллических образований.

Релаксационный характер механических свойств и физических состояний полимеров. Специфика полимеров заключается не только в проявляющейся при определенных условиях способности к большим обратимым деформациям, но также в том, что их механические свойства носят резко выраженный релаксационный характер, т. е. сильно зависят от временной, а в случае периодических деформаций, от частотной шкалы. Эта зависимость, как и высокоэластичность, является следствием длинноцепочечного строения полимеров и обусловлена необходимостью длительных промежутков времени (времен релаксации) для конформационной перестройки большого числа связанных между собой структурных элементов цепи при переходе ее из одного равновесного состояния в другое. Время релаксации является функцией температуры и за-

* Изложенная выше классификация физических состояний полимеров не является общепринятой. В зарубежной литературе, например, часто выделяют в особое состояние, называемое кожеподобным, состояние, промежуточное между стеклообразным и высокоэластическим [1].

висит от удаленности температуры, при которой ведется наблюдение, от T_c .

Выражением релаксационного характера механических свойств полимеров являются такие широко известные факты как трудность достижения равновесного значения высокоэластической деформации, медленное увеличение деформации при постоянной нагрузке (ползучесть), убывание напряжения со временем в деформированном образце (релаксация напряжения), различие в напряжении при одной и той же величине деформации в случае нагружения и в случае разгружения (механический гистерезис и связанные с ним тепловые потери), отставание при периодическом деформировании деформации от напряжения и, как следствие этого, существование так называемого тангенса угла механических потерь.

Временная (частотная) зависимость механических свойств полимеров выражена столь значительно, что, смещаясь по шкале времени и частоты в широких пределах, можно в принципе получить при постоянной температуре все три рассмотренных выше физических состояния полимера.

Эквивалентность температурной и временной (частотной) шкалы была впервые установлена в работах Александрова и Лазуркина [3] и легла в основу известного принципа температурно-временной суперпозиции, широко используемого при изучении вязкоупругих свойств полимеров [4].

Отличие эластомеров от других типов высокомолекулярных соединений. Изложенные выше представления в основных чертах справедливы по отношению ко всем полимерам, отличие же эластомеров от других типов высокомолекулярных соединений заключается в том, что для них температурный интервал высокоэластичности приходится на область температур, наиболее важных для практического использования материала.

Обусловлено это тем, что именно в случае эластомеров высокая термодинамическая гибкость изолированных макромолекул сочетается со сравнительно малым межмолекулярным взаимодействием в полимере. Количественным выражением этого взаимодействия является плотность энергии когезии — величина, в случае жидкости численно равная энергии, необходимой для испарения 1 см³ вещества. Величина энергии когезии или непосредственно с ней связанного параметра растворимости δ (см. стр. 33) является важной характеристикой полимера, от которой в значительной мере зависят способность его растворяться в тех или иных средах, степень совместимости полимеров друг с другом и с пластификаторами, температура стеклования, газо- водопроницаемость и целый ряд других свойств.

Значения δ для эластомеров лежат, как правило, в пределах 14—18 (МДж/м³)^{1/2}, в то время как, например, у полиакрилонитрила $\delta=29,2$ (МДж/м³)^{1/2}, у диацетатцеллюлозы $\delta=22,2$ (МДж/м³)^{1/2}.

С перечисленными особенностями эластомеров тесно связана и другая их отличительная черта — сравнительно малая роль

надмолекулярной организации в их структуре и свойствах. Поэтому многие свойства эластомеров могут быть достаточно полно описаны с позиций их молекулярного строения, на основе представлений об аморфном полимере как о совокупности взаимно перепутанных молекулярных клубков, конфигурация и размеры которых, как свидетельствуют результаты новейших исследований, близки к их конфигурации и невозмущенным размерам в разбавленном растворе [5]. Перепутанность цепей невулканизованного каучука существенно сказывается на механических свойствах последнего, так как делает его по внутренней структуре подобным сетке, узлами которой являются лабильные физические зацепления. Основной структурной характеристикой такой «сетки» является средняя молекулярная масса отрезка цепи между зацеплениями M_e , равная обычно $(0,2-2) \cdot 10^4$.

Молекулярный подход к описанию эластомеров не исключает необходимости учета возникающих в ряде случаев различных надмолекулярных образований [6]. Надмолекулярная структура полимеров, в том числе эластомеров, проявляется, как известно, в трех разновидностях: в виде определенного рода упорядоченностей и морфологически обусловленных неоднородностей в аморфном полимере; в виде кристаллических образований; и, наконец, в виде сегрегированных областей микроскопических либо субмикроскопических размеров (доменов), возникающих в эластомерных композициях, а также в блок-сополимерах, а в некоторых случаях и в статистических сополимерах вследствие несовместимости компонентов либо участков цепи, различающихся по химической природе. Наличие и конкретная роль того или иного типа надмолекулярных образований зависит от химической природы и молекулярной структуры эластомеров, а также от условий их получения, переработки и эксплуатации.

В заключение остановимся еще на одной особенности эластомеров, которая состоит в том, что они, как правило, используются в виде вулканизатов, т. е. материалов, в которых макромолекулы связаны между собой прочными химическими связями в непрерывную сетку. Свойства таких сеток в общем случае определяются как химической природой сшивок, так и целым рядом структурных характеристик каучуковой матрицы и наполнителя.

Важнейшей из характеристик полимерных сеток является число эластически активных цепей в единице объема полимера v . Эластически активной называют цепь линейного строения, заключенную между такими двумя соседними узлами сетки, от каждого из которых к поверхности образца исходят по меньшей мере три независимых ветви [7]. У вулканизованных каучуков обычно $v = 10 - 100$ моль/м³. v является функцией либо общего числа сшивок, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения исходных макромолекул, если сетка образуется путем вулканизации, либо степени завершенности реакции и функциональности мономеров, если сетка формируется в процессе полифункциональной поликонденсации.

Стеклование эластомеров. Как уже указывалось, физические состояния полимеров носят релаксационный характер, соответственно переход полимеров в стеклообразное состояние имеет релаксационную, кинетическую природу. Экспериментально наблюдаемое значение T_c зависит от соотношения между скоростью молекулярных перегруппировок и скоростью охлаждения (нагрева) образца, либо частотой переменного механического поля.

Однако подход к стеклованию как к релаксационному процессу, являющийся в настоящее время общепринятым, не исключает и термодинамическую трактовку этого явления. Основанием для такой трактовки служит то, что многие признаки перехода полимера в стеклообразное состояние — излом на графике зависимости удельного объема от температуры, скачкообразное изменение теплоемкости — делают этот переход подобным так называемым термодинамическим (фазовым) переходам 2 рода. Поэтому в последнее время получает все большее распространение новая точка зрения на стеклование, сочетающая в себе и кинетический и термодинамический подход. Она состоит в том, что экспериментально наблюдаемое значение T_c является лишь некоторым приближением к температуре истинного фазового перехода T_2 , который однако не может быть реализован за реально доступный промежуток времени. Согласно расчету Адама и Гибса, сделанному на молекулярной основе, T_2 лежит примерно на 60° ниже T_c и характеризуется тем, что конфигурационная энтропия цепей равна нулю, т. е. полностью прекращаются поворотные движения в цепях [8]. Этому состоянию соответствует бесконечно большая вязкость полимера, что в ранних работах служило количественным эмпирическим признаком стеклования.

Иной подход к стеклованию основан на широко распространенной концепции свободного объема, важной для понимания молекулярной подвижности в веществе. Эта концепция исходит из представления о наличии в жидкостях, в том числе полимерных, некоторой доли незанятого объема, который можно представить как «дырки» порядка размеров мономерного звена или пустоты меньшей величины, обусловленные нерегулярной упаковкой цепей. Этот объем является значительным только при $T > T_c$; именно поэтому возможны молекулярные перегруппировки и связанная с ними сегментальная подвижность. При понижении температуры доля свободного объема резко сокращается, пока не достигнет при $T = T_c$ некоторой минимальной величины, практически одинаковой для всех полимеров и неизменяющейся при дальнейшем понижении температуры. Этой величины свободного объема, однако, недостаточно для перескока сегментов из одного равновесного положения в другое.

Привлечение понятия свободного объема для описания явлений молекулярной подвижности и стеклования полимеров связано

в значительной степени с невозможностью при современном уровне знаний строго раздельного учета влияния на эти явления различных стереохимических и молекулярно-структурных факторов. Рассмотрим очень кратко некоторые из них, имея в виду при этом их значительную взаимосвязанность.

Энергия когезии. С увеличением энергии когезии ослабляется сегментальное движение, соответственно, T_c возрастает. Этот давно установленный факт [2, 9] находит в последнее время все более четкое и убедительное подтверждение, позволяющее заключить, что в первую очередь величина межмолекулярного взаимодействия ответственна за значение температуры стеклования полимеров вообще и эластомеров в частности.

Термодинамическая гибкость цепи и вращение в боковых группах. Существует определенная корреляция между гибкостью изолированной цепи и T_c . Но поскольку одновременно с уменьшением гибкости растет, как правило, и межмолекулярное взаимодействие, то неясно, влияет ли она в действительности на температуру стеклования полимеров. Увеличение свободы внутреннего вращения в боковых группах понижает T_c , даже если при этом привески становятся все более массивными [2].

Молекулярная масса. Зависимость T_c от M наблюдается только для низкомолекулярных полимеров и имеет вид [10]:

$$T_c = (T_c)_\infty - \frac{\alpha}{M} \quad (1)$$

где $(T_c)_\infty$ соответствует бесконечно большой молекулярной массе; α — константа. Численное ее значение таково, что уже при $M \approx 2 \cdot 10^4$ $T_c = (T_c)_\infty$, т. е. при $M > \sim 2 \cdot 10^4$ ростом температуры стеклования с увеличением молекулярной массы можно пренебречь.

Микроструктура. T_c сравнительно слабо зависит от того, присоединены ли звенья диеновых и циклоолефиновых мономеров в *цис*- либо *транс*-положении. Однако существует резкое различие между T_c 1,4-полибутадиена ($T_c = -105^\circ\text{C}$) и 1,2-полибутадиена ($T_c = -4^\circ\text{C}$). В первом приближении зависимость T_c от содержания 1,2-звеньев для эластомеров этого типа является линейной функцией [11].

Состав, блочность и композиционная неоднородность сополимеров. Зависимость T_c от состава сополимеров в общем случае является сложной нелинейной функцией [2]. Однако для таких каучуков как бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные и некоторые полисилоксановые сополимеры существует близкая к линейной зависимость T_c от содержания модифицирующих звеньев [9, 12].

Для ряда блочных сополимеров, вследствие микрофазного расслоения в полимере, обусловленного несовместимостью разнородных блоков, наблюдаются две температуры стеклования. Так, для блочных бутадиен-стирольных каучуков одна температура стеклования лежит около -100°C , что несколько выше T_c полибутадиена, а вторая около 80°C — немного ниже T_c атактического поли-

стирола [13а]. Существование двух температур стеклования наблюдается иногда и для эмульсионных бутадиен-нитрильных каучуков. Оно также связано с микрофазным расслоением, причиной которого является несовместимость композиционно-неоднородных цепей сополимера [14].

Вулканизация и наполнение. Вулканизаты имеют слегка более высокое значение T_c , чем исходные каучуки. Введение наполнителей повышает T_c обычно на несколько градусов. Повышение температуры стеклования в этих случаях обусловлено уменьшением подвижности цепей вследствие образования связей каучук — каучук и каучук — наполнитель.

Так как переход полимеров в стеклообразное состояние связан с резким изменением их свойств, то температура стеклования представляет собой в большинстве случаев нижний температурный предел использования эластомерных материалов. В зависимости от химической природы и структуры мономерных звеньев значения температуры стеклования различных эластомеров охватывают широкий интервал температур (от -130 до 0°C).

Температура стеклования каучуков

	$T_c, ^\circ\text{C}$	
Полибутадиены:		
цис-1,4-(СКД, СКД-3)	$-110 \div -105$	[13, а]
1, -	$-4 \div -0$	[13, а, б]
СКДЛ	$-90 \div -60$	[13, а]
натрий-бутадиеновый каучук	$-50 \div -48$	[13, а]
эмульсионный	-80	[11, б]
Полиизопрены:		
цис-1,4-(СКИ-3, НК)	$-70 \div -68$	[13, а]
транс-1,4-	$-60 \div -53$	[13, б]
СКИЛ	$-69 \div -66$	[13, а]
Бутадиен-стирольные каучуки:		
эмульсионные		
СКС-30	$-64 \div -59$	[13, а]
СКС-10	-72	[13, а]
растворной полимеризации		
статистические (ДССК)	$-79 \div -75^*$	
блочные (ДСТ)	-100 и 80	[13, а]
Бутадиен-нитрильные каучуки:		
СКН-18	-55	[13, а]
СКН-26	-42	[13, а]
СКН-40	-25	[13, а]
СКН-50	$-10 \div -7$	[13, а]
СКН-А (альтернантный)	$-20 \div -18$	
Полихлоропрен	$-45 \div -40$	[13, б]
Этилен-пропиленовые каучуки		
(СКЭП, СКЭПТ)	$-55 \div -50$	[13, в]
Альтернантный сополимер бутадиена и пропилена	-74	[13, г]
Бутилкаучук	$-69 \div -67$	[13, а]

	$T_c, ^\circ\text{C}$	
Кремнийорганические каучуки:		
СКТ	-123	[13, д]
СКТФТ-100	-76	[13, д]
Полиуретаны:		
СКУ-7, СКУ-8	-30	[13, е]
СКУ-8ПФ	-55	[13, е]
Фторкаучуки:		
СКФ-26	-20 ÷ -22	[13, а]
СКФ-32	-20 ÷ -18	[13, а]
Полисульфидные каучуки:		
тиоколы жидкие (I, II, НВБ-2)	-55 ÷ -53 *	
тиокол твердый (ДА)	-43 *	
Транс-полиэтиленамер	-105 ÷ -100	[13, ж]
Сополимер эпихлоргидрина и окиси этилена 1:1 мол. (СКЭХГ-С)	-45	[13, з]
Акрилатные каучуки:		
БАК	-35	
БАКХ-7	-32	[13, а, и]
Полипропиленоксидный каучук (СКПО)	-75	[13, а]

* По данным, полученным во ВНИИСК.

Кристаллизационные явления в каучуках и резинах. Способность кристаллизоваться в той или иной мере присуща большинству эластомеров. Лишь каучуки с наименее регулярной структурой цепи (бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, натрий-бутадиеновый и некоторые другие) не способны к кристаллизации.

В отличие от стеклования, которое в пределах доступного для наблюдения времени не является фазовым переходом, кристаллизация представляет собой фазовый переход I рода, признаками которого являются скачкообразные изменения удельного объема, энтальпии и энтропии системы. Термодинамической константой этого перехода является равновесная температура плавления кристаллов $T_{пл}^0$. Она представляет собой верхний температурный предел, выше которого существование кристаллической фазы невозможно. Кристаллизация развивается при $T < T_{пл}^0$ и состоит из двух элементарных процессов — образования зародышей, а также роста и формирования кристаллитов. Первичными кристаллическими образованиями в нерастянутых полимерах являются ламели, представляющие сложенные на себя молекулярные цепи. Из них затем формируются вторичные поликристаллические образования — сферолиты, дендриты и др.

Важная особенность кристаллического состояния полимеров и в особенности эластомеров, заключается в том, что последние никогда не бывают полностью закристаллизованы, а дефектность кристаллитов очень велика. Вследствие этого плавление кристаллитов происходит не при $T_{пл}^0$, а в определенном температурном интервале, ограниченном температурами начала и конца плавления.

ния. Ширина и положение интервала плавления сильно зависят от температуры, при которой имела место кристаллизация $T_{кр}$.

Процесс кристаллизации, как известно, развивается во времени. Длительность этого процесса, обычно характеризующая полупериодом кристаллизации $\tau_{1/2}^*$, сильно зависит от $T_{кр}$. Указанная зависимость носит экстремальный характер — при некотором значении T_1 , меньшем $T_{пл}^0$, скорость кристаллизации максимальна и резко уменьшается при удалении от T_1 в область как более низких, так и более высоких температур [15]. Вблизи $T_{пл}^0$ скорость кристаллизации практически равна нулю.

Рассмотрим кратко, как влияют на кристаллизационные характеристики каучуков и резин их структура, а также внешние факторы.

Регулярность строения цепи является важнейшим структурным фактором, ответственным за способность полимера кристаллизоваться. В наибольшей мере эта способность присуща диеновым полимерам с высоким содержанием мономерных звеньев, присоединенных в положении *транс*-1,4- (гуттаперча, *транс*-полихлоропрен, *транс*-полибутадиен). Соответствующие *цис*-1,4-полимеры также обладают значительной способностью кристаллизоваться, однако их скорость кристаллизации и максимальная степень кристалличности резко падает с уменьшением *цис*-звеньев в цепи. Эластомеры с содержанием *цис*-звеньев от 30 до 70% не кристаллизуются.

Сополимеры способны кристаллизоваться в меньшей степени, чем гомополимеры, поэтому введение модифицирующих звеньев является одним из путей расширения температурного интервала использования эластомеров. Степень блочности цепей оказывает большое влияние на способность сополимеров к кристаллизации; последнее можно наблюдать, например, в случае каучука СКЭП.

Молекулярная масса. Уменьшение молекулярной массы приводит к снижению $T_{пл}^0$ в соответствии с уравнением, аналогичным уравнению для T_c . В случае высокомолекулярных эластомеров M не влияет на $T_{пл}^0$, но сильно отражается на скорости кристаллизации — с ростом M $\tau_{1/2}$ уменьшается [16].

Структура резин. Вулканизация уменьшает способность полимеров кристаллизоваться, причем в тем большей степени, чем выше плотность сетки. Влияние плотности сетки на скорость кристаллизации выражено значительно сильнее в случаях ди- либо полисульфидных поперечных связей, чем для C—C и моносulfидных связей. В некоторых случаях, однако, влияние как плотности сетки, так и нерегулярности цепи на кристаллизруемость каучуков и резин может быть более сложным.

Введение наполнителей в эластомер, как правило, ускоряет кристаллизацию. Другие ингредиенты резины обычно уменьшают способность ее кристаллизоваться.

* $\tau_{1/2}$ — время, прошедшее от начала выдерживания полимера при температуре кристаллизации до момента, когда уменьшение объема полимера вследствие кристаллизации достигает половины от конечной величины этого уменьшения.

Механические воздействия могут сильно влиять на кристаллизационные характеристики эластомеров. Растяжение, например, увеличивает $T_{пл}$, повышает степень кристалличности и понижает $\tau_{1/2}$.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ

Как уже указывалось выше, макромолекулы в конденсированном аморфном состоянии имеют клубкообразную конфигурацию, характеризующуюся тем, что расстояние между двумя любыми точками цепи, разделенными не слишком малым числом атомов, много меньше контурной длины отрезка цепи между этими точками. Если к таким точкам приложить деформирующее усилие, то отрезок цепи между ними сможет растянуться до размеров, намного превышающих исходное расстояние между рассматриваемыми точками. Так как растяжение цепи сопровождается уменьшением энтропии, то после снятия нагрузки цепь вернется в свое исходное клубкообразное состояние. Этот же механизм действует и в том случае, если имеется совокупность цепей, связанных в сетку. Именно этим обусловлена способность эластомеров к большим обратимым деформациям.

Сформулированные простейшие соображения были положены в основу статистической теории равновесной высокоэластичности, развитой применительно к эластомерным сеткам. Основной ее результат в современном представлении имеет вид [17]:

$$f = g \frac{\bar{r}^2}{r_0^2} \nu kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2)$$

где f — растягивающее усилие, отнесенное к единице поперечного сечения образца в недеформированном состоянии; λ — отношение конечной длины образца к исходной; ν — число эластически активных цепей в единице объема полимера; $\bar{r}^2$, r_0^2 — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы в сетке и изолированной макромолекуле соответственно; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; g — численная константа.

Для начального модуля высокоэластичности получаем:

$$E = \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_{\lambda \rightarrow 1} = 3g \frac{\bar{r}^2}{r_0^2} \nu kT \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) лежат в основе всех современных представлений о высокоэластическом состоянии полимеров. Они позволили объяснить важнейшие черты высокоэластической деформации — малое значение ($0,1 \div 10$ МПа) модуля Юнга резин, рост его с повышением температуры и с ростом степени сшивания эластомеров.

Однако строгое количественное описание высокоэластичности на основании уравнений (2) и (3) наталкивается на серьезные трудности, возникающие как при анализе связи между начальным

модулем и структурой сетки, такие как при изучении зависимости между напряжением и деформацией в широком диапазоне изменения последней. Сложность проблемы состоит, во-первых, уже в том, что даже для простейших сеток неизвестно точное значение константы g . Обычно, в соответствии с расчетами Флори и Уолла, ее принимают равной 1. В то же время в теориях Джемса и Гута, Дьюзера и Ставермана $g = 1/2$, в теории же Имаи и Гордона $g = 1,82$ [7, 17]. Не исключено, что g не является константой, а зависит от топологии сетки. Дополнительные осложнения вносит наличие зацеплений в сетке, которые сказываются как на числе ν , так и, по-видимому, на величине g . Наконец, наличие трудно оцениваемой величины $\bar{r}^2/\bar{r}_0^2$ ограничивает возможности сравнения теории с опытом и, следовательно, возможность оценки вклада того или иного фактора сеточной структуры в величину начального модуля.

Что касается второй стороны проблемы — связи между напряжением и деформацией, то ее удобно кратко рассмотреть, исключив из уравнения (2) структурные характеристики сетки, тогда:

$$\frac{3f}{E} = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \quad (4)$$

Оказывается, что это уравнение описывает экспериментально наблюдаемую зависимость f/E от λ только при $\lambda < 1,2$. Поэтому для описания области умеренных и больших значений деформации был предложен ряд других, более сложных, уравнений, из которых наибольшее распространение получило уравнение Муни — Ривлина:

$$f = C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (5)$$

Это уравнение было получено на феноменологической, а не на структурной основе, поэтому смысл констант C_1 и C_2 остается неясным. Константу C_1 обычно отождествляют с множителем $g \frac{\bar{r}^2}{\bar{r}_0^2} \nu kT$ в уравнении (2), однако теоретически такое отождествление не является оправданным. Обе константы оказываются зависимыми от деформации, причем при растяжении $C_2 > 0$, а при сжатии $C_2 \approx 0$. Для набухших сеток C_2 также примерно равна нулю. Второй член в уравнении Муни — Ривлина в известной мере учитывает отклонение от идеального поведения сеток, описываемого уравнением (2). Существует целый ряд причин для такого отклонения — неприменимость гауссовой статистики для слишком коротких или слишком растянутых цепей, трудности достижения равновесных значений деформации, наличие зацеплений, возможность существования упорядоченных областей или же кристаллизация при растяжении и т. д. Многие из этих факторов поддаются теоретическому учету и экспериментальной проверке, выяснение роли других — задача дальнейших исследований.

Выше температуры стеклования и плавления кристаллической фазы невулканизованные эластомеры способны к вязкому течению. Простейший закон вязкого течения жидкостей, как известно, описывается уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

где τ — напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; η — вязкость среды.

Это уравнение отражает идеальное (ньютоновское) течение жидкости, которое характеризуется следующими тремя чертами: появлением сдвиговых деформаций при сколь угодно малых напряжениях, отсутствием эффектов упругости при течении и независимостью вязкости от скорости и напряжения сдвига. Полимеры, однако, обнаруживают отклонение от ньютоновского течения по всем указанным признакам. Во-первых, они могут проявлять признаки пластических тел, т. е. тел, характеризующихся наличием предела текучести — критического напряжения, только после достижения которого способно развиваться течение. Во-вторых, течение полимеров сопровождается накоплением высокоэластической энергии, что вызывает появление напряжений, перпендикулярных направлению течения, и, как следствие этого, разбухание экструдата, усадку образца и т. д. Полимеры, таким образом, наиболее ярко проявляют признаки вязкоупругих тел. Наконец, вязкость полимеров, как правило, сильно зависит от $\dot{\gamma}$ и τ , уменьшаясь с возрастанием последних (явление аномалии вязкости). Вязкость, соответствующая данному режиму течения и называемая обычно эффективной, будет рассмотрена ниже, здесь же мы остановимся на молекулярной трактовке ньютоновской вязкости:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \quad (7)$$

Эту трактовку целесообразно дать на основе представления о том, что η_0 является произведением двух величин [18]:

$$\eta_0 = \xi F \quad (8)$$

где ξ — локальный коэффициент трения сегмента; F — структурный фактор, отражающий кооперативный характер перемещения сегментов.

По физическому смыслу ξ является мерой средней силы, необходимой для продвижения сегмента цепи с единичной скоростью через его локальное окружение.

Сегментальный коэффициент трения не зависит от молекулярной массы цепи, за исключением случаев, когда величина M мала. Однако он сильно зависит от температуры, и фактически температурная зависимость вязкости определяется именно зависимостью $\xi(T)$.

Напротив, множитель F в уравнении (8) практически не зависит от температуры, но он сильно зависит от размеров, геометрии

цепи и наличия зацеплений. Аналитическое выражение для F имеет вид [18]

$$F = \text{const} \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right) \left(\frac{M}{M_{\text{кр}}} \right)^a \quad (9)$$

причем $a = 3,4$ для $M \geq M_{\text{кр}}$, $a = 1$ для $M < M_{\text{кр}}$.

Здесь $M_{\text{кр}}$ — критическое значение молекулярной массы, по достижении которой молекулярные цепи образуют за счет зацеплений сплошную лабильную сетку. Оно обычно равно удвоенному значению молекулярной массы отрезка цепи между зацеплениями.

Здесь M_e ; $\frac{\bar{r}_0^2}{M}$ — удельные размеры полимерных клубков — величина, не зависящая от M .

Таким образом, согласно уравнениям (8) и (9), которые отражают и эмпирические закономерности и теоретические расчеты, имеем:

$$\eta_0 \sim M^{3,4-3,5} \quad \text{при } M \geq M_{\text{кр}}$$

$$\eta_0 \sim M^* \quad \text{при } M < M_{\text{кр}}$$

Следовательно, зависимость η_0 от M оказывается очень сильной, если полимерные цепи являются достаточно длинными для того, чтобы образовать сплошную сетку зацеплений. Напротив, эта зависимость сравнительно слаба, если длина цепей недостаточна для образования такой сетки.

Значения $M_{\text{кр}} \cdot 10^{-3}$ некоторых эластомеров таковы: полиизобутилена 15—17; полидиметилсилоксана 30—45; *цис*-1,4-полибутадиена 5,6; *цис*-1,4-полиизопрена 5,74 [19, 20]. Для перечисленных эластомеров значения показателя степени a в уравнении $\eta_0 \sim M^a$ при $M \geq M_{\text{кр}}$ лежат в интервале 3,2—3,6. Исключение составляет полиизопрен, у которого a имеет несколько большее значение, равное 3,95 [20], что может быть приписано наличию нелинейных структур в этом эластомере. Вообще же влияние разветвленности на ньютоновскую вязкость неоднозначно и сильно зависит от типа и степени разветвленности. В качестве простейшего эмпирического правила можно считать, что если молекулярная масса боковых ответвлений цепи $M' > M_{\text{кр}}$, то разветвленность увеличивает η_0 и, напротив, если $M' < M_{\text{кр}}$, наблюдается уменьшение ньютоновской вязкости разветвленных полимеров по сравнению с линейными равной молекулярной массы.

С практической точки зрения, более важной, чем η_0 , характеристикой эластомеров является их эффективная вязкость, которая как уже указывалось, убывает с ростом $\dot{\gamma}$ либо τ . Это убывание можно интерпретировать как следствие уменьшения числа локальных зацеплений в образце при увеличении скорости или напряжения сдвига. Существует ряд теоретических и эмпирических урав-

* Так как ξ и $\bar{r}_0^2/M$ при малых M зависят от M , то показатель степени в этом соотношении может и превышать 1.

нений, связывающих τ и γ либо η и $\dot{\gamma}$ при неньютоновском режиме течения [20, 21]. Однако наибольшее практическое распространение получило степенное уравнение Оствальда — де Вила, заменяющее уравнение Ньютона в случае, когда η является функцией $\dot{\gamma}$, т. Это уравнение имеет вид:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (10)$$

где K и n — константы.

Показатель n в этом уравнении, называемый индексом течения, характеризует степень отклонения течения от ньютоновского. Это достаточно важная физическая характеристика материала, часто используемая при расчетах процессов переработки полимеров. Для эластомеров n составляет несколько десятых и зависит от молекулярной массы, разветвленности цепей, а также от концентрации наполнителя и температуры.

Уравнение (10) с постоянным значением n применимо только для ограниченного интервала значений градиента или напряжения сдвига. Более полную картину течения полимера во всей доступной области изменения $\dot{\gamma}$, составляющей до 8 десятичных порядков, могут дать лишь эмпирически определяемые кривые течения — представленные в логарифмических координатах графики зависимости τ либо η от $\dot{\gamma}$. Конкретный вид графиков сильно зависит от молекулярной структуры эластомеров.

Аномалия вязкости, как указывалось выше, лишь одно из проявлений неньютоновского течения полимеров. Для полного описания процесса течения необходим анализ других отклонений от уравнения Ньютона, в первую очередь проявления высокоэластических эффектов, а также учет некоторых других явлений, зачастую сопровождающих течение (механо-химических процессов, нарушений ламинарности потока и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Роузен Б. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Пер. с англ. под ред. В. Е. Гуля. М. «Химия», 1971. 527 с.
2. Boyer R. F. Rubb. Chem. a. Techn., 1963, v. 36, p. 1303—1421.
3. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1249—1260; Кобеко П. П. Аморфные вещества, М. — Л., Изд-во АН СССР, 1952. 423 с.
4. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. под ред. В. Е. Гуля. М., ИЛ, 1963. 536 с.
5. Hoffman M. Makromol. Chem., 1971, Bd. 144, S. 309—321; Benoit H., Decker D., Higgins J. S. e. a. Nature Phys. Sci., 1973, v. 245, p. 13—15; Ballard D. G. H., Wignall G. D., Schelten J. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 861—865.
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Очерки по физико-химии полимеров. Изд. 2-е, М., «Химия», 1967. 232 с.
7. Dobson G. R., Gordon M. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 2, p. 705—713, Гордон М. В кн.: Труды международной конференции по каучуку и резине. М., «Химия», 1971, с. 23—38.
8. Adam G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 139—146.
9. Марей А. И. «Каучук и резина», 1960, № 2, с. 1—3
10. Fox T. G., Flory P. J. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 581—591.

11. а) Марей А. И., Рокитянский И. В., Самолетова В. В. «Каучук и резина», 1959, № 2, с. 9—12;
б) Bahary W. S., Sapper D. I., Lane J. H. Rubb. Chem. a. Techn., 1967, v. 40, № 5, p. 1529—1543.
12. Борисов С. Н. «Каучук и резина», 1966, № 7, с. 3—8.
13. а) Догадкин Б. А. Химия эластомеров, М., «Химия», 1972. 391 с.
б) Lee W. A., Knight G. J. e. a. Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y. London — Sydney, Interscience Publ., 1967. 1044 p.;
в) Baldwin F. P., Ver Strate G. Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, p. 709—881;
г) Furukawa J. Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, p. 1532—1545;
д) Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Под ред. В. О. Рейхсфельда. Л., «Химия», 1973. 176 с.
е) Анухтина Н. П., Мюллер Б. Е., Мозжухина Л. В., «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 28—30;
ж) Бабицкий Б. Д., Ковалев Н. Ф., Кормер В. А. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 4—7.
з) Арефьева Т. Г., Галанов О. П., Горин Ю. А. и др. Промышленность СК, 1972, № 10, с. 18—19;
и) Фомичева М. М., Суворова Э. А., Гринблат М. П. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 41—42.
14. Landi V. R. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, № 1, p. 222—240.
15. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., «Химия», 1973. 240 с.
16. Марей А. И., Новикова Г. Е., Петрова Г. П. и др. «Каучук и резина», 1974, № 2, с. 5—7.
17. Dušek K., Prins W. Adv. Polym. Sci., 1969, v. 6, p. 1—202.
18. Berry G. C., Fox T. G. Adv. Polym. Sci., 1968, v. 5, p. 261—357.
19. Tobolsky A. V., Takahashi M. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1341—1347.
20. Semjeonow V. Adv. Polym. Sci., 1968, v. 5, p. 387—450.
21. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В. и др. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 890—893.

*И. Я. Поддубный,
В. А. Гречановский,
А. В. Подалинский,
Е. Г. Эренбург*

Глава 3

СВЯЗЬ МЕХАНИЗМА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЭЛАСТОМЕРОВ С ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОТДЕЛЬНЫХ ТИПОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ

Существенное преимущество способа каталитической полимеризации в растворе состоит в возможности широкого регулирования строения образующихся каучуков как с точки зрения микроструктуры полимерной цепи, так и с точки зрения других молекулярных параметров.

Стереорегулярность, и вообще определенная последовательность присоединения мономерных звеньев, в значительной мере фиксируются выбором каталитической системы. В то же время остальные молекулярные параметры зависят в основном от условий проведения полимеризации — температуры, давления, концентрации, степени превращения (конверсии) мономеров и др.

Влияние условий полимеризации на молекулярную массу и ММР в первую очередь связано с зависимостью этих молекулярных параметров от констант скоростей элементарных реакций — иницирования, роста и ограничения растущих цепей.

В ряде работ был проведен расчет различных кинетических схем и результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными [1, 2]. Основные выводы можно сформулировать следующим образом.

1. Во многих случаях растворной полимеризации типичным является рост макромолекул по механизму «живых» цепей, при этом образуются линейные полимеры с узким ММР.

2. Мономолекулярный механизм ограничения растущих цепей (путем передачи на мономер, растворитель и т. д.) приводит к расширению ММР, при этом образуются линейные полимеры с «наиболее вероятным» распределением, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$.

3. Протекание реакций передачи активных центров на полимерную цепь (например, за счет реакций металляции, взаимодействия с двойными связями, а также по катионному механизму) приводит к образованию разветвленных макромолекул и, соответственно, дальнейшему расширению ММР.

Для молекулярной характеристики полимеров обычно используют зависимость характеристической вязкости выделенных из них узких фракций от молекулярной массы; подборка этих соотношений для ряда полимеров, рассматриваемых в этом параграфе, приведена в конце главы (см. приложение).

Следует отметить, что при полимеризации в растворе катализатор не всегда диспергирован до молекулярных размеров; многие из катализаторов, используемых в растворной полимеризации, являются гетерогенными и содержат частицы, имеющие размеры 1 мк и менее. В результате возникает возможность связывания макромолекул на поверхности частиц катализатора с образованием полимер-катализаторных частиц, рис. 1, а. Протекание таких специфических реакций сильно затрудняет анализ процессов полимеризации с помощью кинетических схем.

В некоторых случаях возможно дальнейшее развитие процесса связывания исходных частиц между собой, что приводит к образованию сложно-разветвленных структур, частиц «растворного» микрогеля, рис. 1, б. Механизм образования таких структур при полимеризации диенов под влиянием комплексных катализаторов предложен в работе [3].

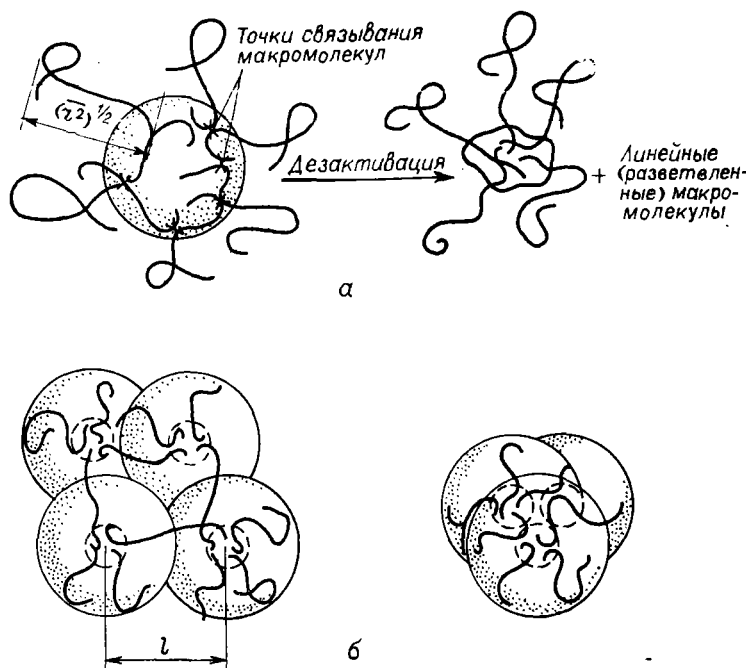


Рис. 1

Схема образования частиц растворного микрогеля:

а — связывание макромолекул на поверхности частиц гетерогенного катализатора; б — связывание исходных полимер-катализаторных частиц.

Таблица 1

Молекулярные массы и полидисперсность типичных лабораторных образцов полибутадиена «литиевой» полимеризации [5, г]

$[\eta]$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0,97	59	1,09
2,16	168	1,29
2,50	208	1,11
4,00	346	1,33

Характерной чертой гетерогенных процессов является трудность удаления остатков катализатора после полимеризации, так как частицы катализатора оказываются как бы закапсулированными в полимерную пленку, которая экранирует их от внешней среды.

В этом разделе мы приводим результаты исследований связи между молекулярной структурой различных эластомеров, полученных методом полимеризации в растворе, и условиями их синтеза, а также данные о молекулярной структуре некоторых каучуков, выпускаемых в опытном и промышленном масштабе.

Полимеры изопрена и бутадиена и сополимеры бутадиена со стиролом, полученные под влиянием литийорганических соединений. Механизм анионной полимеризации различных мономеров в присутствии литийорганических соединений описан в [4].

При литиевой полимеризации (в «стерильных» условиях и при умеренных температурах) почти отсутствуют реакции передачи и ограничения полимерных цепей, и рост макромолекул протекает по механизму «живых» цепей. Средняя молекулярная масса полимеров увеличивается с увеличением глубины превращения мономера и уменьшается с увеличением концентрации катализатора. Литиевые полиизопрен и полибутадиен характеризуются линейным строением макромолекул и узким ММР [5]. В табл. 1

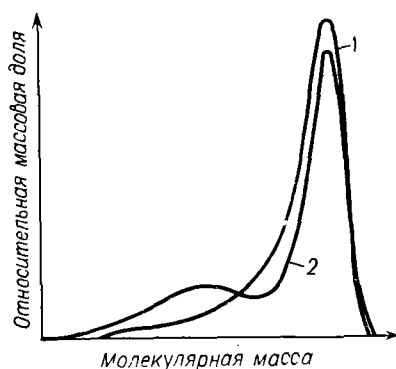


Рис. 2

ММР промышленных марок «литиевых» полиизопренов по данным гель-хроматографии:

1 — карифлекс IR-305; 2 — карифлекс IR-307 с улучшенными технологическими свойствами.

Таблица 2

Параметры молекулярной структуры промышленных каучуков
«литевой» полимеризации [8]

Марка каучука	Содержание, %			$[\eta]$ в цикло- гексане	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	цис-1,4	транс-1,4	1,2-				
Карифлекс IR-307	92	—	—	8,8	2000	620	3,2
Диен 35А	35	55	10	2,30	220	160	1,38
Диен 55	35	55	10	—	305	101	3,0
Солпреп 200	35	55	10	2,30	260	158	1,65
Асаден 35	38	49	13	1,94	255	94	2,71
Интен 35	35	53	11	—	—	—	—

приведены данные по ширине ММР ряда лабораторных образцов полибутадиена различной молекулярной массы.

В настоящее время в опытном и промышленном масштабе выпускаются как изопреновые (СКИЛ, карифлекс и др.), так и бутадиеновые (СКДЛ, интен и др.) каучуки «литевой» полимеризации. Для улучшения технологических свойств этих полимеров необходимо регулирование их ММР; на рис. 2 приведены кривые ММР (гель-хроматограммы) полиизопренов типа карифлекс, а в табл. 2 — данные по молекулярной структуре ряда марок промышленных полибутадиенов «литевой» полимеризации.

Следует отметить также, что для улучшения технологических свойств рассматриваемых каучуков были разработаны приемы, приводящие к получению разветвленных полимеров [5, г, д].

При сополимеризации бутадиена со стиролом получают полимеры различного строения — блочные и статистические, которые имеют различные физические свойства и предназначаются для различных областей применения.

Статистические бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации (ДССК) имеют повышенное содержание цис-1,4-звеньев, они характеризуются также более линейным строением макромолекул и более узким ММР. В табл. 3 приведены сравнительные данные по молекулярной структуре эмульсионных и растворных статистических бутадиен-стирольных каучуков промышленных марок*.

Важнейшим молекулярным параметром ДССК является наличие длинных стирольных последовательностей в макромолекулах этих полимеров — микроблоков. Из-за несовместимости компонентов сополимера стирольные блоки «выпадают», образуя в массе каучука микрогетерогенную твердую фазу, наличие которой

* В последнее время появились данные о молекулярной структуре новых типов растворных ДССК, которые имеют значительно большую среднюю молекулярную массу и более широкое ММР [8].

Молекулярное строение бутадиен-стирольных каучуков
эмульсионной и растворной полимеризации [7]

Марка каучука	Способ поли- мериза- ции	Тип каучука	Содержание, %				$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
			сти- рола	цис-1,4	транс-1,4	1,2-		
Синпол 1500	Эмуль- сион- ный	Стати- стиче- ский	23,5	12	52	13	72	5,4
Синпол 1712	То же	То же	23,5	12	52	13	115	7,1
Солпрен 300	Раст- ворный	»	23,0	45	35	20	104	2,4
Солпрен 301	То же	»	23,0	45	35	20	124	1,7
Солпрен 303	»	Блоч- ный	48	45	35	20	—	1,45
ДССК	»	Стати- стиче- ский	19	45	35	20	110	2,1

ухудшает эластические свойства каучуков. Формирование блоков существенно зависит от условий синтеза — способа введения мономеров, содержания добавок электронодонорных соединений, температуры полимеризации, степени превращения.

В блочных бутадиен-стирольных сополимерах явление разделения фаз, наоборот, используется для создания регулярной сеточной структуры без вулканизации каучуков. Таким образом получают эластичные термопласты, которые можно перерабатывать на оборудовании, предназначенном для переработки пластмасс.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты имеют в основном строение типа SBS (S — стирольный блок, В — бутадиеновый блок); иногда используют диблочные сополимеры и сополимеры, содержащие более трех блоков. Синтезированы также блочные сополимеры звездообразного строения, которые дают резины с лучшими физико-механическими показателями [9]. Некоторые параметры строения одного из типов промышленных эластопластов приведены в табл. 3 (солпрен 303).

Следует подчеркнуть, что общая ширина ММР блок-сополимера является грубой характеристикой его структуры. Свойства термоэластопластов определяются именно деталями его молекулярного строения. Так, например, примесь низкомолекулярного гомополистирола существенно увеличивая величину $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ сополимера, практически не оказывает влияния на его свойства [10]. С другой стороны, расширение ММР бутадиенового компонента, представляющего собой эластическую ячейку «вулканизационной» сетки, приводит к резкому ухудшению свойств термоэластопластов.

Принципиальное влияние на свойства термоэластопластов оказывает также примесь двублочных молекулярных цепей.

С другой стороны, в связи с тем, что свойства термоэластопластов в значительной мере определяются степенью разделения фаз, весьма важным параметром их структуры является чистота блоков — отсутствие засоренности их другим сомономером. Для бутадиен-стирольных термоэластопластов, помимо многочисленных электронномикроскопических исследований фазовой структуры, было изучено влияние молекулярной массы, состава и числа блоков в макромолекулах на степень разделения фаз методом измерения температурной зависимости тангенса угла механических потерь [11] и установлено, что увеличение молекулярной массы, а также увеличение числа блоков в макромолекулах снижает степень этого разделения.

Полимеры бутадиена и изопрена, полученные под влиянием комплексных катализаторов. Применение комплексных катализаторов Циглера — Натта при полимеризации бутадиена и изопрена позволяет получить стереорегулярные полимеры с определенным типом присоединения мономерных звеньев, причем содержание звеньев заданного типа составляет обычно более 90%.

Для этих полимеров, имеющих практически фиксированную микроструктуру, определяющую роль с точки зрения технологических свойств невулканизованных смесей и физико-механических свойств резин играют такие параметры, как ММР и геометрическое строение полимерных цепей — степень и характер их разветвленности. Эти параметры зависят от типа каталитической системы, ее физико-химических свойств (в частности, растворимости) и условий проведения процесса полимеризации. В случае растворимых (гомогенных или близких к ним) каталитических систем образуются линейные и статистически разветвленные полимеры. В случае гетерогенных систем возможно образование микрогеля специфического строения (см. рис. 1) С точки зрения общих представлений о технологических свойствах резиновых смесей и процесса вулканизации строение «растворных» микрогелей является более благоприятным, чем строение микрогеля эмульсионной полимеризации.

Было показано, что при полимеризации бутадиена с использованием гомогенной каталитической системы $TiI_2Cl_2 + Al (изо-C_4H_9)_3$ образуются линейные полимеры с преимущественным содержанием ($\sim 90\%$) *цис*-1,4-звеньев. В условиях полимеризации при низких температурах ($< 15^\circ C$) этот процесс обладает многими чертами полимеризации по механизму живых цепей: уменьшение средней молекулярной массы при увеличении концентрации катализатора, увеличение средней молекулярной массы с возрастанием глубины конверсии, узкое ММР и др. Для получения с помощью этой каталитической системы каучуков с приемлемыми технологическими свойствами применяют различные приемы, приводящие к расширению ММР и (или) образованию разветвленных макромолекул. В табл. 4 приведены молекулярные

Таблица 4

Молекулярные параметры промышленных *цис*-полибутадиенов [12]

Марка каучука	Переходный металл каталитического комплекса	Содержание <i>цис</i> -1,4, %	$[\eta]$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	g^*
СКД	Ti	90	2,5	360	2,6	$\sim 1,0$
Цисден 100	Ti	92	2,4	600	4,3	0,6
BR-01	Ni	98	—	480	4,6	0,8—0,9
Америкпол	Co	97	2,0	670	8,7	0,5
CB 220						
СКД-3 **	Ni	95	2,4	500	5—6	0,8—0,9

* g — параметр, характеризующий степень разветвленности полимерных цепей, $g=1$ соответствует линейному строению цепей [34].

** Опытный образец, полученный с применением π -аллильных комплексов никеля.

параметры промышленных *цис*-полибутадиенов, полученных с применением различных катализаторов; вязкость по Муни каучуков, указанных в табл. 4, лежит в интервале 40—45.

Гомогенные комплексные катализаторы на основе солей кобальта и никеля характеризуются высокой активностью в реакциях передачи активных центров на полимерную цепь, в результате образуются сильно разветвленные полимеры, имеющие широкое ММР.

При полимеризации бутадиена под влиянием катализаторов на основе π -аллильных комплексов никеля, получают полимеры со сложным молекулярным составом, содержащие линейные и разветвленные макромолекулы, а также полимерные частицы (микрогель), образование которых связано с некоторой гетерогенностью применяемого комплексного катализатора.

Из табл. 4 видно, что каучуки, имеющие практически одинаковую вязкость по Муни, могут существенно отличаться по молекулярному строению, что является причиной различий в технических свойствах сырых смесей и вулканизованных резин.

Для получения стереорегулярных полимеров изопрена (более 95% *цис*-1,4-звеньев) наиболее эффективными являются катализаторы на основе солей титана.

В настоящее время известны две каталитические системы, которые используются в промышленности при синтезе полиизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, это — $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ и $\text{TiCl}_4 +$ полииминаланы. В обоих случаях образуются высокорегулярные полимеры, содержание *цис*-1,4-звеньев в которых превышает 95%; детальное изучение микроструктуры этих каучуков осложняется наличием в полимерах гель-фракции.

Молекулярный состав синтетического *цис*-полиизопрена исследовали методами осмометрии, ультрацентрифугирования, вискозиметрии и др. В результате было установлено, что рассматриваемые полимеры имеют сложный молекулярный состав и характе-

Таблица 5

Молекулярная характеристика промышленных образцов полиизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев

Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев *, %	ML-2-100 °C	Средняя молекулярная масса золь-фракции, $M \cdot 10^{-6}$	g, золь-фракция	Содержание гель-фракции **, %	Индекс набухания гель-фракции **
95	78	1,35	0,9—1	30	25
96	66	0,90	—	21	22
98	81	1,90	0,9—1	28	33

* g — индекс разветвленности.

* По данным ИК-спектроскопии.

** Растворитель — гексан.

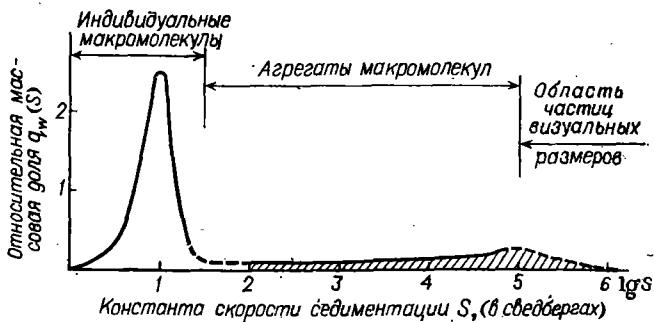
ризуются практически непрерывным спектром молекулярных масс от $M \approx 10^5$ для отдельных линейных макромолекул до $M > 10^{10}$ для частиц микрогеля, которые образуются по описанному выше механизму. ММР одного из таких полимеров приведено на рис. 3. При статическом растворении частицы микрогеля отделяются в виде макрогеля; эта часть полимера, содержание которой в промышленных образцах колеблется от 15 до 30%, соответствует заштрихованной области на рис. 3. Установлено также, что гель-фракция имеет повышенное содержание титана и алюминия. Золь-фракция состоит в основном из линейных макромолекул со средней молекулярной массой $(0,5—1,5) \cdot 10^6$ и характеризуется сравнительно узким ММР.

В табл. 5 приведены молекулярные параметры ряда промышленных образцов синтетического *цис*-полиизопрена, полученных в различных условиях.

Сополимеры на основе этилена с пропиленом. Применение комплексных катализаторов Циглера — Натта позволяет получить аморфные каучукоподобные полимеры при сополимеризации этилена с пропиленом. Двойные сополимеры (СКЭП), а также тройные этилен-пропилен-диеновые сополимеры (СКЭПТ) имеют

Рис. 3

ММР синтетического *цис*-полиизопрена типа СКИ-3 (по данным аналитического и препаративного ультрацентрифугирования).



Молекулярные параметры	СКЭП	СКЭПТ
Содержание этилена, %	50—60	40—70
Кристалличность, %	отс.	отс.
Содержание диена, %	—	2—3
Индекс разветвленности	0,9—1	0,5—0,8
Средневязкостная молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$	70—150	120—250
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2—5	—

температуру стеклования около -60°C и относятся к классу каучуков общего назначения.

Как и для всех сополимерных каучуков, свойства указанных эластомеров наряду с ММР и разветвленностью существенно зависят от композиционной неоднородности, т. е. от характера распределения различных мономерных звеньев по цепи. В данном случае ухудшение эластических свойств может быть связано, во-первых, с наличием длинных этиленовых блоков, приводящих к образованию в массе каучука кристаллической фазы и, во-вторых, с неоднородным распределением третьего (диенового) мономера, что вызывает образование неоднородной сеточной структуры при вулканизации. Для тройных сополимеров возможно возникновение сшитых кристаллических структур.

Молекулярное строение сополимеров типа СКЭП и СКЭПТ сильно зависит от типа применяемой каталитической системы и условий проведения процесса полимеризации. Типичные параметры молекулярной структуры промышленных каучуков СКЭП и СКЭПТ приведены в табл. 6.

Другие каучуки, получаемые методом растворной полимеризации. Методом полимеризации в растворе получают морозостойкие и бензомаслостойкие каучуки на основе циклических окисей — сополимеры окиси пропилена и аллилглицидилового эфира (СКПО), а также сополимеры окиси этилена и эпихлоргидрина [14, 15]. Эти каучуки выпускаются в промышленном масштабе. Предполагается, что для сополимеров типа СКПО ухудшение эластических свойств в области низких температур, по-видимому, связано с образованием стереорегулярных — изотактических блоков пропиленоксида и другими особенностями их молекулярной структуры. В случае сополимеров окиси этилена и эпихлоргидрина, где сомомеры входят в полимер в соизмеримых количествах (обычно 1:1), ухудшение эластических свойств может быть связано с образованием длинных блоков обоих сополимеров, которые способны к образованию кристаллической фазы.

Указанные сополимеры характеризуются сложным молекулярным составом, содержат золь- и гель-фракции, строение кото-

рых исследовано недостаточно, поэтому здесь не приводятся данные по молекулярной структуре этих каучуков.

В последнее время были развиты методы растворной полимеризации для получения чередующихся (альтернативных) сополимеров [16]. Такой подход к проблеме сополимеризации позволяет получить полимеры принципиально новой структуры и, возможно, избежать проблем, связанных с композиционной неоднородностью сополимера. Альтернативные сополимеры бутадиена с нитрилом акриловой кислоты уже выпускаются в промышленном масштабе. Показано, что в том случае, когда эти сополимеры содержат звенья бутадиена в *транс*-конфигурации, полимерные цепи способны к ориентационной кристаллизации [17, 18]. Для получения резин с оптимальными физико-механическими свойствами необходимо получение альтернативных сополимеров с достаточно высокой молекулярной массой ($[\eta] = 2-2,5$).

Открытие катализаторов полимеризации циклоолефинов привело к синтезу нового класса эластомеров — полиалкеномеров [19]. Среди этих полимеров исключительно ценным комплексом свойств обладает *транс*-полипентенамер (ТПП).

Основное отличие *транс*-полипентенамера от других каучуков состоит в характере кристаллизационных процессов. ТПП легко кристаллизуется при охлаждении и при растяжении, причем температура плавления кристаллов лежит в области комнатных температур, что сближает ТПП по физическим свойствам с НК.

В настоящее время в литературе имеются только ограниченные сведения о характере ММР и разветвленности полимерных цепей полиалкенамеров; эти молекулярные параметры существенно влияют на характер кристаллизационных процессов в сырых каучуках, смесях и резинах и зависят от условий проведения процесса полимеризации.

Методом полимеризации в растворе (вариант суспензионной полимеризации) получают также бутилкаучук — сополимер изобутилена с небольшим количеством (2—3%) изопрена. Синтез идет по катионному механизму; при оптимальных условиях регулирования образуются безгелевые полимеры со сравнительно узким для промышленных каучуков ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 3$).

КАУЧУКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При радикальной полимеризации и сополимеризации в эмульсии идеализированные представления о механизме процесса как о совокупности элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепи применимы лишь для описания самой начальной его стадии, когда образуется, по-видимому, практически линейный полимер с молекулярно-массовым распределением, близким к наиболее вероятному ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$).

Особенностью реального механизма эмульсионной полимеризации является большая роль вторичных реакций, приводящих

к образованию разветвленных молекул и гелевых структур, с одной стороны, и реакций переноса цепи на регулятор молекулярной массы, с другой. Роль первого типа реакций особенно велика при полимеризации диенов. В этом случае кроме обычных реакций переноса цепи на мономер и на полимер с отрывом водородного атома, приводящих к образованию трифункциональных узлов в макромолекулах, протекают и часто приобретают главенствующее значение реакции полимерного радикала с двойной связью полимерной цепи, обуславливающие появление тетрафункциональных узлов разветвления *.

Как теоретически показал Флори, степень сшивания является функцией глубины превращения мономеров [20]. Строго говоря, его расчет применим к случаю полимеризации в блоке, когда концентрация полимера C в зоне реакции линейно возрастает с глубиной превращения λ . Однако для иллюстративных целей этот расчет, результаты которого представлены графически на рис. 4, полезен и при рассмотрении эмульсионной полимеризации, для которой характерен более сложный и недостаточно ясный вид зависимости C от λ .

Когда плотность сшивания ρ , равная отношению удвоенного числа узлов к общему числу мономерных единиц в системе, превысит некоторое критическое значение, то в латексных глобулах начинает образовываться микрогель. Это критическое значение $\rho_{кр}$ определяется уравнением [20, 21]:

$$\rho_{кр} = A/P_w^{\circ}$$

где P_w° — средневесовая степень полимеризации гипотетических макромолекул, которые образовывались бы при тех же условиях

* Существует принципиальное различие между этими разновидностями вторичных реакций: первые никогда не приводят к образованию геля, в то время как вторые могут вызывать его появление [20].

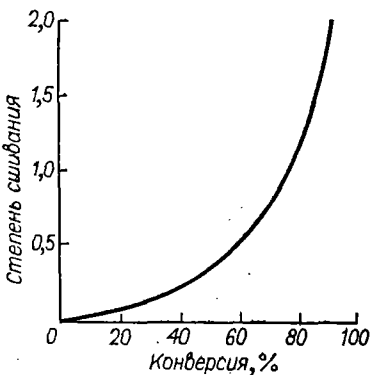


Рис. 4

Теоретическая зависимость степени сшивания (в условных единицах) от конверсии мономеров [29].

полимеризации, что и реальные, но в отсутствие реакций разветвления и сшивания; A — численный параметр, равный 1 при $\lambda = 0$, слегка убывающий при возрастании λ до 70—80% и резко убывающий при $\lambda > 80\%$ [21].

В условиях, когда в полимеризующейся системе регулятор отсутствует, P_w^0 уже при небольших глубинах превращения мономеров достигает такого значения, что $\rho > \rho_{кр}$, вследствие чего формируется микрогель, способный затем превращаться в макроскопическую форму геля.

Именно из-за резко выраженного гелеобразования полимеризация без регулятора по существу не находит практического применения и используется лишь в редких случаях для получения специальных типов каучука.

Введение в полимеризационную смесь регулятора не предотвращает и не подавляет реакций разветвления (сшивания), а приводит к уменьшению P_w^0 и, как следствие этого, к росту $\rho_{кр}$ и соответственно к смещению точки гелеобразования в сторону более высоких конверсий [22]. Таким образом, даже полностью растворимый и не содержащий микрогеля полимер, как правило, является значительно разветвленным.

Первые количественные оценки разветвленности цепей эмульсионных полимеров были выполнены в работах [23—27]. Было установлено в частности, что в полибутадиене разветвленным является в среднем одно мономерное звено из нескольких тысяч.

Разветвленность эмульсионного полибутадиена была исследована и в более позднее время [28, 29]. Авторы последней работы обнаружили, что степень разветвленности выражена в большей степени у высокомолекулярных фракций полимера. По их данным отношение числа узлов m в молекулах данной молекулярной массы M к этой массе (m/M) монотонно возрастает от $0,8 \cdot 10^{-6}$ при $M = 2 \cdot 10^5$ до $(10-12) \cdot 10^{-6}$ при $M = 1,5 \cdot 10^6$. Возрастание m/M с ростом M эти же авторы обнаружили и для бутадиен-стирольного каучука, но абсолютные значения этого параметра оказались значительно меньшими, чем у полибутадиена: $m/M \simeq (0-3) \cdot 10^{-6}$ при $M = 2,8 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^6$.

Впервые факт возрастания относительной степени разветвленности при увеличении M для бутадиен-стирольного каучука был установлен в серии работ Блэчфорда и Робертсона [30]. Аналогичное явление обнаружено по данным седиментационных и вискозиметрических измерений для бутадиен-нитрильных каучуков [22]. Например, в случае СКН-26 $m/M = 0$ при $M = 2,5 \cdot 10^5$ и $m/M = 3,5 \cdot 10^{-6}$ при $M = 12,7 \cdot 10^5$. Такая же тенденция отмечена и для полихлоропрена. Совокупность этих фактов дает основание считать, что рост абсолютной m и относительной m/M степени разветвленности цепей с ростом молекулярной массы является общей закономерностью для каучуков эмульсионной полимеризации.

В случае бутадиен-нитрильных каучуков разветвленность полимерных цепей возрастает с ростом содержания звеньев акрилонитрила [22, 31, 32]. По-видимому, это связано либо с протеканием реакций с участием нитрильных групп, либо с влиянием этих групп на реакционную способность соседних с ними двойных связей звеньев бутадиена [33].

Следует подчеркнуть, что разветвленность макромолекул каучуков эмульсионной полимеризации убывает с уменьшением температуры синтеза, что объясняется более высокой энергией активации вторичных реакций по сравнению с реакцией роста цепи [23, 24, 26].

Значительная разветвленность цепей каучуков эмульсионной полимеризации является одной из двух основных причин того, что их индекс полидисперсности M_w/M_n значительно превышает 2—величину, характерную для наиболее вероятного ММР [34]. Вторая причина этого связана со спецификой расхода регулятора молекулярной структуры. Даже в отсутствие реакций разветвления постепенное изменение по ходу полимеризации отношения концентрации регулятора к концентрации мономера в зоне реакции приводит к расширению ММР каучука. Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше скорость расхода регулятора. Использование сравнительно медленно расходующегося регулятора позволяет поддерживать ММР каучука достаточно узким [35, 36]. С другой стороны, такой же эффект может быть достигнут и путем введения быстро расходующихся регуляторов (например, диизопропилксантогендисульфида) порциями по ходу процесса [35, 36]. Оба эти принципа регулирования используются при промышленном синтезе отечественных бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков.

Рассмотрим имеющиеся в литературе численные данные по полидисперсности каучуков эмульсионной полимеризации. Для высокомолекулярного полибутадиена, предназначенного для наполнения маслом, $M_n = 8,6 \cdot 10^4$, $M_w = 5,21 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 6$ [29]. У промышленных образцов бутадиен-стирольных каучуков типов 1500, 1502, 1503 и 1712 M_w/M_n несколько колеблется от образца к образцу и составляет по данным гельпроникающей хроматографии 2,85—4,14.

Аналогичную полидисперсность имеет низкотемпературный бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК. Для свободной от ми-

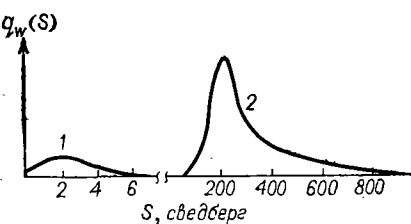


Рис. 5

Кривая седиментационно-массового распределения структурированного бутадиен-нитрильного каучука СКИ-40СН:

1 — золь-фракция; 2 — микрогель.

микрогеля части полимера в промышленных образцах бутадиен-нитрильных каучуков различных марок в работе [32] получены следующие значения параметров ММР: $\bar{M}_n = (0,7-1) \cdot 10^5$, $\bar{M}_w = (1,7-3,2) \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,5-3,5$.

В некоторых работах приводятся слишком большие (>10) значения индекса полидисперсности каучуков эмульсионной полимеризации [12, 37, 38]. Появление аномально высоких значений $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ обусловлено в большинстве случаев наличием в полимере микрогеля. Молекулярная масса микрогеля равна нескольким десяткам миллионов, поэтому даже незначительное содержание его в полимере сильно увеличивает $\bar{M}_w$. Возникновения микрогеля и макрогеля далеко не всегда удается избежать даже при использовании регулятора молекулярной структуры. Рыхлый микрогель, а в некоторых случаях и макрогель, содержатся в бутадиен-нитрильных каучуках [33, 38]. Микрогель, содержащийся в бутадиенстирольном каучуке типа 1502, подробно описан в работе [39].

При наличии микрогеля полимер является предельно неоднородным по молекулярной структуре и использование для его характеристики традиционных параметров ММР и разветвленности оказывается недостаточным.

Следует подчеркнуть, что спонтанно образующийся в небольших количествах микро- либо макрогель является, как правило, очень рыхлым — лишь ничтожная доля имеющихся в геле узлов является эластически активной, т. е. участвует в образовании сетчатой структуры [32, 40]. Такой гель легко разрушается в процессе переработки синтетических каучуков и поэтому сравнительно мало влияет на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Напротив, резко влияет на свойства эластомеров специально синтезируемый микрогель*, получаемый, в частности, путем введения структурирующих сомономеров в полимеризационную шихту [41—43].

Молекулярно-массовое распределение каучука является в этом случае бимодальным (рис. 5). Частицы микрогеля, составляющие свыше 80% всего полимера по массе, имеют молекулярную массу $(2-8) \cdot 10^7$, и содержат 100—1000 узлов. Средневязкостная молекулярная масса золь-фракции составляет $(1,5-5) \cdot 10^4$.

Композиционная неоднородность сополимеров, получаемых методом эмульсионной сополимеризации, изучена в настоящее время гораздо менее других молекулярных характеристик. Экспериментально зарегистрирована заметная композиционная неоднородность бутадиен-нитрильных каучуков, выпускаемых рядом фирм [44, 45].

* В реальных условиях получения либо хранения каучука такой микрогель, как правило, превращается в пористый, но сравнительно малоабухающий макрогель.

Константы уравнений зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы для различных каучуков *

Полимер	Условия получения и структура	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4$	a	Литература
Полиизопрен	НК	Толуол	25	5,02	0,67	[46]
	Катализатор типа Циглера — Натта; линейный; 97% <i>цис</i> -1,4-звеньев	»	30	1,9	0,745	[47]
	Гуттаперча	Бензол	25	3,55	0,71	[48]
	Катализатор Li, 55°C; 55% <i>цис</i> -1,4-звеньев, 5% 3,4-звеньев	»	25	2,14	0,78	[49]
Полибутадиен	Катализатор Al (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl + CoCl ₂ ; 5°C, линейный; степень превращения 50%; 94% <i>цис</i> -1,4-звеньев	»	25	4,14	0,70	[48]
	Катализатор Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl + диацетилацетонат кобальта; 0°C; линейный; 98% <i>цис</i> -1,4-звеньев	»	30	3,37	0,715	[50]
	Эмульсионный, 20° и 5°C; 80% <i>транс</i> -1,4-звеньев, 20% 1,2-звеньев	Толуол	30	3,05	0,725	[50]
	Эмульсионный 50°C; 72% <i>транс</i> -1,4-звеньев, 21% 1,2-звеньев	»	26	10,6	0,63	[51]
	Катализатор <i>n</i> -LiBu	»	26	6,5	0,67	[51]
	Катализатор K; -0°C; 63% 1,2-звеньев, 30% <i>транс</i> -1,4-звеньев	»	25	2,17	0,75	[52]
	Катализатор <i>n</i> -LiBu модифицированный бис(2-метоксиэтиловым, эфиром 94% 1,2-звеньев (для $M \leq 10^5$)	Бензол	25	11,2	0,62	[53]
	Катализатор <i>n</i> -LiBu модифицированный бис(2-метоксиэтиловым, эфиром 94% 1,2-звеньев (для $M \leq 10^5$)	Толуол	25	0,901	0,80	[54]
Полихлоропрен	Неопрен — W	Бензол	25	1,55	0,72	[55]
Полипиперилен	—	»	25	1,86	0,76	Данные авторов
Полипентенамер	80% <i>транс</i> -1,4-звеньев	Толуол	30	5,21	0,69	[56]
		Циклогексан	30	5,69	0,68	[56]
Сополимеры бутадиена со стиролом	Стирола 27% (масс.), эмульсионный; 5°C; степень превращения 40%; линейный	Бензол	25	3,94	0,70	[57]
	СКС-30А, регулированный	»	25	2,01	0,76	[58]

* Для некоторых СК существует большой разброс данных, полученных разными авторами. В этих случаях в таблице указаны значения, являющиеся, по мнению авторов главы, наиболее надежными.

Полимер	Условия получения и структура	Растворитель	Температура, °С	$K \cdot 10^4$	α	Литература
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	СКН-18	МЭК	21	3,51	0,69	[59]
	СКН-26	Этилпропилкетон	20	6,04	0,64	[59]
	СКН-50	МЭК	25	8,41	0,62	[59]
	Содержание акрилонитрила 40% (масс.)	Хлороформ	25	8,10	0,64	[60]
Полиизобутилен	—	Циклогексан	30	2,88	0,69	[61]
Сополимер этилена с пропиленом	Содержание этилена 60% (мол.)	»	25	4,25	0,75	Данные авторов
		Толуол	25	4,83	0,70	»
		Тетралин	35	5,75	0,69	»
Полибутен-1	Атактический, не содержащий кристаллической фракции	Изоамилацетат	23	1,13	0,5	[62]
Полипентен-1	Атактический	Толуол	30	3,81	0,63	[63]
Полипропиленоксид	—	»	25	1,29	0,70	[64]
Полидиметилсилоксан	Линейный	»	25	0,75	0,73	[65]
Полиметилфенилсилоксан	Линейный	Бензол	25	1,49	0,67	[65]
Поли-3,3,3-трифторпропилметилсилоксан	Линейный; СКТФТ	Этилацетат	25	2,25	0,61	[65]
Полидиметилдифенилсилоксаны	Содержание дифенилсилоксановых звеньев 5% (мол.); линейный	Бензол	25	7,85	0,55	[66]
	Содержание дифенилсилоксановых звеньев 34% (мол.); линейный	»	25	1,56	0,68	[57]
	Содержание дифенилсилоксановых звеньев 10% (мол.) СКТФВ-2103	Толуол	25	0,676	0,77	Данные авторов
	—	»	25	1,53	0,75	[67]
Поли-(<i>n</i> -фениленсилоксан)	—	»	25	0,7	0,78	[67]
СКФ-26	—	Ацетон	40	0,63	0,8	[68]
СКФ-260	—	Этилацетат	25	1,74	0,68	Данные авторов
СКФ-32	—	Ацетон	25	1,45	0,75	[69]

ЛИТЕРАТУРА

- Бреслер С. Е., Поддубный И. Я., Мосевичкий М. И. и др. ЖТФ, 1955, т. 25, № 12, с. 2663—71; Natta G., Pasquon I., Dente M. Chim. e. Ind., 1962, v. 44, p. 10—22.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М. — Л., «Наука», 1965. 267 с; Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Физика и химия макромолекул. М. — Л., «Наука», 1965. 510 с.
- Гречановский В. А., Поддубный И. Я. Высокомолекулярные соединения. Краткие сообщения, 1974, т. 16, № 12, с. 875—878.

4. Шварц М. Аннионная полимеризация. Пер. с англ. под ред. Н. С. Ениколо-
пьяна, М., «Мир», 1971. 670 с.
5. а) Бреслер С. Е., Коротков А. А., Мосевичкий М. И. и др. ЖТФ, 1958, т. 28,
с. 114—120; б) Paddubnyi I. Ya., Ehrenburg E. C. J. Polym. Sci., 1958, v. 29,
p. 605—619; в) Beatie W. H., Booth C. J. Appl. Polym. Sci., 1963, v. 7, p. 507—
513; г) Adams H. E., Bebb R. L., Forman L. E. e. a. Rubb. Chem. Techn., 1972,
v. 45, № 5, p. 1252—1267; д) Шалганова В. Г., Шаталов В. П., Фоменко Л. Н.
и др. Промышленность СК, 1974, № 7, с. 7—10.
6. Curchod. J. Rubb. Chem. Techn., 1970, v. 43, № 6, p. 1367—1423.
7. White I., Salladay D. G., Quisenberg D. O. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1972,
v. 16, p. 2811—2819.
8. Railsback H. E., Howard W. S., Stumpe N. A. e. a. Rubb. Age, 1974, v. 106,
№ 4, p. 46—55.
9. Snavelly K. E., Wilson T. R., Railsback H. E. Rubb. World, 1973, v. 169, № 1,
p. 45—52.
10. Morton M. J. Am. Chem. Pol. Preprints, 1969, v. 10, p. 512—517.
11. Суркова Н. С., Ткаченко Т. Т., Сидорович Е. А. и др. Высокомол. соедин., 1974,
т. А16, № 6, с. 1241—1249.
12. Bahary W. S., Sapper D. I., Lane J. H. Rubb. Chem. Techn., 1967, v. 40, № 8,
p. 1529—1543.
13. Baldwin F. P., Ver Strate G. Rubber Chem. Techn., 1972, v. 45, № 3, p. 709—
881.
14. Allen G., Crossley G., Rubber Chem. Techn., 1967, v. 40, № 5, p. 1421—1425.
15. Adank G., Goshorn T. Angew. Makromol. Chem., 1971, v. 16—17, p. 103—115.
16. Hirooka M., Yabuuchi H. e. a. J. Polym. Sci., 1967, B, v. 5, p. 47—61.
17. Furukawa J., Angew. Makromol. Chem., 1972, Bd. 23, s. 189—200.
18. Furukawa J., Iseda T. J. Polym. Sci., 1969, v. 7, p. 561—574.
19. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. Makromol. Chem., 1962, v. 56,
p. 224—233.
20. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y. — Ithaca, 1953, 672 p.
21. Graessley W., Mittelhauser H., Maramba R., Makromol. Chem., 1965, Bd. 86,
S. 129—138.
22. Подалинский А. В. Автореф. канд. дисс. ИВС АН СССР, 1969.
23. Поддубный И. Я. Автореф. докт. дисс. НИФХИ им. Карпова, 1953.
24. Morton M., Salatiello P. P. J. Polym. Sci., 1951, v. 6, p. 225—237.
25. Morton M., Cala J. A., Piirma I. J. Polym. Sci., 1955, v. 15, p. 167—182.
26. Pollock D. J., Elyash L. J., Dewitt T. W. J. Polym. Sci., 1955, v. 15, p. 87—96.
27. Johnson B. L., Wolfangei R. D. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 1580—
1584, 1952, v. 44, p. 752—756.
28. Szewczyk P. Polymer-tworz. Willkoczausteczk., v. 17, № 12, p. 612—614.
29. Kraus G. Stacy C. J. J. Polym. Sci., 1972, A-2, v. 10, p. 657—672.
30. Blachford J., Robertson R. F. J. Polym. Sci., 1965, A, v. 3, № 4, p. 1289—1322.
31. Поддубный И. Я., Подалинский А. В. Высокомол. соедин., 1969, т. 11, № 2,
с. 400—406.
32. Подалинский А. В., Поддубный И. Я. «Каучук и резина», 1973, № 2, с. 3—6.
33. Hoffman H. Rubb. Chem. a. Techn., 1964, v. 37, p. 107—126.
34. Гречановский В. А. «Успехи химии», 1969, т. 38, с. 2199—2219.
35. Poddubnyi I. Ja, Rabinerson M. A. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 2527—
2536.
36. Uraneck C. A., Burleigh J. E. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, № 4, p. 1273—
1283; 1971, v. 15, № 7, p. 1757—1768; Kaut. u. Gummi Kunst., 1966, № 9,
S. 532—542.
37. Cooper W. e. a. J. Polym. Sci., 1961, v. 50, p. 159—179.
38. Scholtan W., Lange M., Casper R. Angew. makromol. Chem., 1972, Bd. 27,
S. 1—28.
39. Bahary W. S., Bsharah L. J. Polymer Sci., 1968, A-1, v. 6, p. 2819—2828.
40. Подалинский А. В., Федоров Ю. Н., Поддубный И. Я. «Каучук и резина»,
1974, № 10, с. 4—8.
41. Baker W. O. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, № 3, p. 511—520.
42. Федоров Ю. Н., Сучкова И. Г., Подалинский А. В. и др. «Каучук и резина»,
1969, № 12, с. 3—5; Подалинский А. В., Федоров Ю. Н., Поддубный И. Я. и

- др. «Каучук и резина», 1972, № 10, с. 10—13; Федоров Ю. Н., Подалинский А. В., Сучкова Н. Г. «Каучук и резина», 1973, № 7, с. 3—5.
43. Подалинский А. В., Федоров Ю. Н., Сучкова Н. Г. и др. «Каучук и резина», 1974, № 1, с. 3—6.
44. Landi V. R. Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, p. 222—240.
45. Harmon D. J., Folt V. L., Rubb. Chem. Techn., 1973, v. 2, 449—463.
46. Wagner H. Z., Flory P. J. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 195—200.
47. Chirico A. Chim. e. Ind., 1964, v. 46, p. 53—54.
48. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 1381—1388.
49. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г. J. Polym. Sci., 1958, v. 29, p. 605—618.
50. Danusso F., Moraglio G. J. Polym. Sci., 1961, v. 51, p. 475—485.
51. Johnson B. Z., Wolfangel R. D. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 1580—1584.
52. Zelinski R. P., Wofford C. F. J. Polym. Sci., 1965, v. 3A, p. 93—103.
53. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1625—1634.
54. Anderson I. N., Barzan M. L., Adams H. E. Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, p. 1270—1282.
55. Hanafusa K., Teramota A., Fujita H. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 4004—4009.
56. Ginofti G., Bonicelly U., Borghi D., Makromol. Chem., 1973, Bd. 166, S. 235—245; Rubb. Chem. Techn., 1970, v. 43, p. 1116—1128.
57. Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. и др. Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 2709—2717.
58. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Назаров В. Т. В кн.: Исследования в области синтетических каучуков. Труды ВНИИСК за 1950—1951 гг., М., 1953, 342 с.
59. Подалинский А. В. Автореф. канд. дисс., ИВС АН СССР, 1969.
60. Scholtan W., Lange H., Casper R. и др. Angew. makromol. Chem., 1972, Bd. 27, S. 1—13.
61. Krigbaum W., Flory P. J. Polym. Sci., 1953, v. 11, p. 37—52; Krigbaum W., Mandelkern L., Flory P. J. Polym. Sci., 1952, v. 9, p. 381—384.
62. Moraglio G., Gianotti G. e. a. Europ. Polym. J., 1971, v. 7, p. 303—316.
63. Moraglio G., Gianotti G. Chim. e. Ind., 1967, v. 49, p. 927—931.
64. Allen G., Booth C., Jones M. N. Polymer, 1964, v. 5, p. 195—199.
65. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Высокомол. соед., 1969, т. 11, с. 693—697.
66. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 1132—1135.
67. Пискарева Е. П., Эренбург Е. Г. и др. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 2183—2191.
68. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М. «Химия», 1966. 236 с.
69. Веселовская Л. Н., Дунаевская У. С. «Каучук и резина», 1974, т. 10, с. 10—12.

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ
„СТРУКТУРА—СВОЙСТВА“
ЭЛАСТОМЕРОВ**

Возможность направленного синтеза эластомеров, обладающих необходимым комплексом физических, физико-механических и технологических свойств, неразрывно связана с решением ряда структурных проблем.

Для эластомеров установление корреляций между их молекулярными параметрами и свойствами самих полимеров в массе является лишь частью проблемы, стоящей в этой области, поскольку в целом она включает в себя также изучение соответствующих закономерностей для смесей полимеров с наполнителями и для вулканизатов.

В настоящем изложении мы попытаемся сформулировать некоторые общие принципы и систематизировать имеющиеся экспериментальные данные, которые позволяют связать поведение рассматриваемых систем с молекулярным строением исходных каучуков. При таком рассмотрении параметры наполнителя и тип вулканизирующей группы считаются фиксированными. Влияние последних двух факторов рассматривается в отдельных монографиях [1—3].

Как известно, невулканизованная резиновая смесь представляет собой каучуковую эластичную матрицу, в которой более или менее равномерно распределены частицы сажи (рис. 1). Свойства резиновых смесей и вулканизатов сильно зависят от характера взаимодействия каучука с активным наполнителем, так как

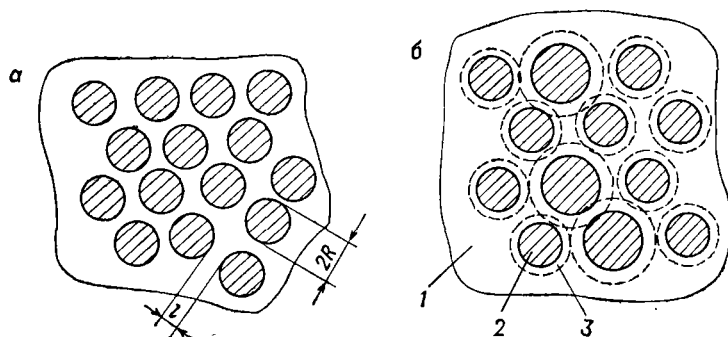


Рис. 1

Схематическое изображение сажекаучуковых структур, содержащих неактивный (а) и активный (б) наполнитель:

1—каучуковая матрица; 2—частицы сажи; 3—связанный каучук.

этот фактор определяет структуру материала. При этом основную роль играют такие параметры наполнителя, как размер частиц, химическая активность поверхности, структурность и т. д. [1, 3].

При изучении физико-химических свойств сажевых смесей было установлено, что в смеси часть молекул каучука связана с частицами сажи и образует так называемый сажекаучуковый гель. Другая часть каучука находится в свободном состоянии и может быть выделена из сажевой смеси; ее молекулярную массу можно измерить обычными способами. Содержание такого несвязанного каучука широко изменяется в зависимости от типа эластомера и условий приготовления смеси [4].

Результаты изучения различных физических свойств сажевых смесей показывают, что около частиц сажи, в области связанного каучука, подвижность макромолекул ограничена. Можно сказать, что в сажевой смеси существуют «мягкие» и «жесткие» области (рис. 1, б).

Перейдем к рассмотрению технологических свойств каучуков. Под этим термином обычно понимают комплекс свойств, связанных с поведением невулканизованных резиновых смесей на различных стадиях технологического цикла переработки каучуков.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

В основе технологического цикла, который проходят полимеры при переработке, лежат процессы течения. Условно эти процессы можно разделить на две группы: 1) течение при высоких скоростях деформации (вальцевание, смешение, каландрование, экструзия и др.), 2) течение при малых скоростях деформации ($\dot{\gamma} < 1 \text{ с}^{-1}$), которое связано с такими свойствами, как когезионная прочность сажевых смесей, клейкость, хладотекучесть сырых каучуков и др.

С реологической точки зрения резиновая смесь обычно представляет собой систему с более или менее выраженными тиксотропными свойствами, которые объясняются перераспределением связей сажа—каучук при внешних воздействиях. Хотя влияние типа сажи на реологические свойства смесей может быть значительным, течение сажевых смесей определяется в основном реологическими свойствами соответствующих каучуков.

Данные по технологическим свойствам резиновых смесей ниже будут рассматриваться с точки зрения молекулярного строения конкретных полимеров; такой подход удобен тем, что он непосредственно связан со спецификой синтеза эластомеров и, соответственно, с возможностью регулирования тех или иных их молекулярных параметров путем направленного воздействия на процесс полимеризации.

Интенсификация процессов переработки резиновых смесей и сборки изделий тесно связана с возможностью получения

высокопластичных смесей, обладающих также необходимыми реологическими свойствами на всех стадиях технологического цикла. В связи с актуальностью создания механически прочных невулканизированных смесей рассмотрим подробнее природу их прочности.

Природа когезионной прочности резиновых смесей. В практике шинного производства под когезионной прочностью понимают способность невулканизированных сажевых смесей развивать достаточно высокие напряжения (~ 1 МПа) при деформациях $\sim 400\%$ и скоростях растяжения до 100 см/мин.

На рис. 2 приведены кривые напряжение — деформация ($\sigma - \lambda$) для трех сажевых смесей, полученных на основе различных каучуков. Как видно из рисунка, при растяжении смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука наблюдается постепенный рост напряжений и некоторый спад перед разрывом смеси; такой вид кривой $\sigma - \lambda$ является типичным для некристаллизующихся каучуков. Сравнительно высокий уровень напряжений объясняется полярностью полимерных цепей бутадиен-нитрильного каучука и, соответственно, повышенным взаимодействием сажа — каучук. Для смеси на основе НК при 200—300% растяжения наблюдается вторая, более крутая ветвь увеличения напряжения, связанная с развитием процесса кристаллизации каучука; поэтому разрыв наступает при высоком напряжении. В то же время для синтетического *цис*-полиизопрена, по содержанию *цис*-1,4-звеньев близкого к НК, имеет место течение смеси и разрыв происходит при низких напряжениях.

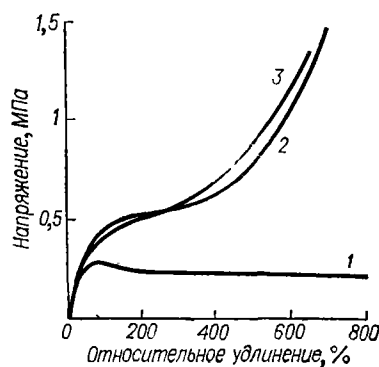
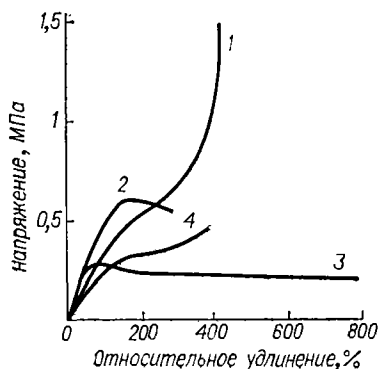


Рис. 2

Зависимость напряжение — деформация для сажевых смесей на основе различных каучуков:

1 — НК; 2 — бутадиен-нитрильный каучук СКН-40; 3 — СКН-3; 4 — депротенизированный НК.

Рис. 3

Зависимость напряжение-деформация для сажевых смесей, полученных на основе каучука СКН-3:

1 — приготовление на вальцах; 2 — приготовление в растворе; 3 — приготовление на вальцах с добавкой 0,05 ч. (масс.) нитрола.

Все углеводородные каучуки отличаются небольшой собственной энергией когезии, а также малой энергией взаимодействия с сажей. Поэтому когезионная прочность сажевых смесей на основе таких каучуков в отсутствие процессов кристаллизации также мала.

Как известно, полимеры регулярного строения способны кристаллизоваться как при охлаждении, так и при растяжении [5]. Для получения когезионнопрочных смесей необходимо, чтобы скорость кристаллизации при растяжении (в области обычных температур) не была бы очень низкой. Так, например, смеси на основе стереорегулярного *цис*-1,4-полибутадиена — кристаллизующегося каучука — имеют низкую когезионную прочность из-за недостаточной скорости кристаллизации этого каучука при растяжении смеси.

Важную роль в процессах усиления невулканизованных резиновых смесей за счет кристаллообразования играют факторы, обуславливающие появление начального ориентационного эффекта, после чего процесс кристаллизации развивается лавинообразно; появление такого эффекта при растяжении связано с образованием стабильных связей каучук — каучук или сажа — каучук [6]. Увеличение молекулярной массы и введение полярных групп в полимерные цепи, находящиеся в сажекаучуковой матрице, увеличивают количество связей и ускоряют развитие процесса кристаллизации именно за счет создания ориентационного эффекта; соответственно, увеличивается когезионная прочность смесей. Это положение иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3, где представлены кривые напряжение — деформация для 3-х смесей, полученных на основе одного и того же каучука — полиизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, но приготовленных различным способом: на вальцах; в условиях, обеспечивающих отсутствие процессов механохимической деструкции; наконец, на вальцах в присутствии модификатора (промотора), усиливающего взаимодействие сажа — каучук.

Высокая когезионная прочность резиновых смесей НК обусловлена регулярным строением полимерных цепей и заметным содержанием — до 3% (мол.) — в макромолекулах НК полярных протейновых групп; в то же время депротейнизированный (без изменения молекулярной массы) НК дает смеси с явно пониженной когезионной прочностью (кривая 4, рис. 2).

Проблема увеличения когезионной прочности смесей особенно остро стоит для каучуков общего назначения, так как на основе этих эластомеров изготавливаются наиболее крупные изделия. Однако из каучуков этого типа, широко используемых в настоящее время, только НК дает смеси с высокой прочностью. Повышение когезионной прочности смесей на основе других каучуков на практике решается путем введения в смеси промоторов (обычно нитрозосоединений), усиливающих взаимодействие сажа — каучук.

В последнее время были синтезированы новые типы эластомеров общего назначения — этилен-пропилен-диеновые и *транс*-полипентенамер (ТПП), обладающие высокими скоростями кристаллизации. Резиновые смеси на основе этих каучуков имеют большую когезионную прочность без какой-либо модификации полимерных цепей полярными добавками, а резины характеризуются прекрасными техническими свойствами. Таким образом, открывается возможность создавать резиновые смеси с высокой когезионной прочностью путем совмещения чисто углеводородных полимеров. При этом, правда, возникают другие проблемы, связанные с совместимостью и (или) совулканизацией каучуков с различной неопределенностью [7].

Течение смесей при высоких скоростях сдвига. Процесс переработки эластомеров при высоких скоростях деформации определяется тремя основными факторами: 1) пластицируемостью (т. е. изменением молекулярной массы) каучуков в процессе переработки; 2) эффективной вязкостью полимера при течении в органах перерабатывающего оборудования и зависимостью ее от скорости (напряжения) сдвига; 3) вязкоупругими эффектами нарушения процесса течения смеси, приводящими к искажению формы изделий.

Эластомеры можно разделить на две группы — пластицирующиеся и непластицирующиеся. В процессе переработки возможна как сдвиговая, так и термоокислительная пластикация полимеров. Большинство эластомеров при температуре переработки в течение коротких промежутков времени, соответствующих длительности технологических циклов*, практически не изменяют своих основных показателей; таким образом, пластикация обусловлена в основном возникновением высоких сдвиговых напряжений, приводящих к деформации валентных углов и гомолитическому распаду связей [8]. Этот механизм подтверждается тем, что в большинстве случаев интенсивность механодеструкции увеличивается при понижении температуры. Считается также, что следствием деформации может быть накопление потенциальной энергии и перевод цепи в активированное состояние, в котором повышается реакционная способность различных групп, в частности, скорость термоокислительной деструкции [9].

В настоящее время нет четких данных, связывающих механохимическую деструкцию с природой полимерных цепей, но можно отметить, что склонность к деструкции полибутадиена меньше, чем полиизопрена.

Большую роль в процессах пластикации играет молекулярная структура каучуков (степень разветвленности, молекулярная масса и другие параметры), так как вероятность разрывов или активации химических связей пропорциональна общему количеству переплетений, которое данная макромолекула способна обра-

* Смешение каучука с сажой осуществляется в скоростных смесителях при температуре от 100 до 160 °С, длительность цикла смешения обычно не превышает 10 мин.

зовать в окружающие ее макромолекулами [10]. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными. Отсутствие склонности к пластикации типично для неполярных линейных полимеров умеренной молекулярной массы; так практически не пластицируются линейный *цис*-полибутадиен («титановый»), СКЭП, линейные образцы ТПП и др.

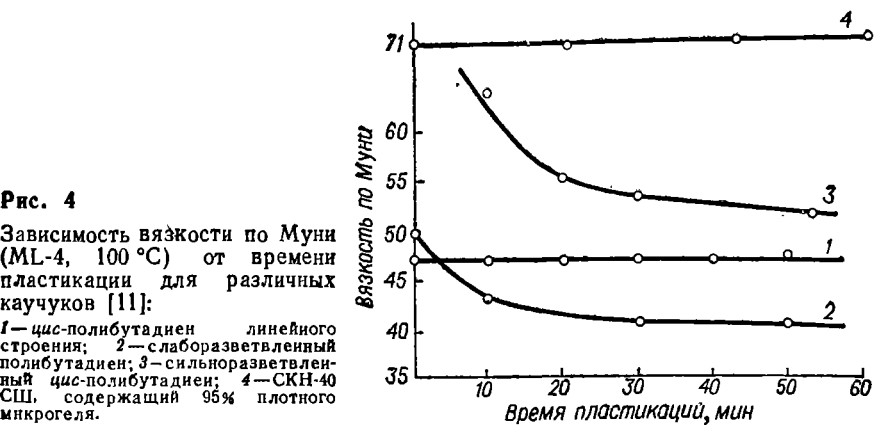
Кроме линейных макромолекул, существует другой тип непластицирующихся структур — предельно разветвленные частицы плотного микрогеля. Такие полимерные частицы не должны разрушаться при сдвиговой деформации, так как во внутренних областях сшитых структур образование захлестов затруднено вследствие стерических препятствий. Действительно, такие частицы с размерами $(1-2) \cdot 10^2$ нм обнаружены в НК, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуках; на рис. 4 (кривая 4) приведена зависимость вязкости по Муни бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 США от времени пластикации.

Пластицирующимися являются, как правило, полимеры со сложным молекулярным составом; они обычно имеют широкое ММР, высокую среднюю молекулярную массу и содержат значительное количество разветвленных макромолекул с длинными боковыми ветвями или рыхлых микрогетерогенных структур (полимерных частиц) — микрогелей, микрокристаллитов и др. [10].

Для каучуков этого типа склонность к пластикации увеличивается с увеличением степени разветвленности (рис. 4, кривые 1, 2 и 3).

Большинство каучуков относится к классу пластицирующихся полимеров, в частности НК, *цис*-полиизопрен (СКИ-3), этилен-пропилен-диеновые каучуки, эмульсионные полимеры и сополимеры бутадиена, полихлоропрен и др.

Здесь следует отметить, что с точки зрения технологических свойств резиновых смесей имеются определенные трудности, которые почти всегда приходится преодолевать, при внедрении кау-



чуков со сложным молекулярным составом. Они связаны с необходимостью устранения из сырых каучуков плотных гетерогенных включений [12]. Такие включения нарушают однородность сажевых смесей, резко увеличивают их жесткость, приводят к разогреву и преждевременной вулканизации (скорчингу). Удаление указанных структур иногда осуществляют технологическими приемами — стрейнирование каучука, однако наиболее эффективный путь — это регулирование молекулярного состава эластомеров в процессе их синтеза. Хорошо известно, что ограничение глубины превращения мономеров в производстве одного из наиболее широко используемых каучуков — эмульсионного бутадиен-стирольного каучука — связано именно с необходимостью лимитировать содержание плотных частиц микрогеля [13].

Аналогичные трудности, хотя и выраженные в меньшей степени, отмечаются при переработке синтетического *цис*-полиизопрена (СКИ-3), НК и других каучуков. Параметры «обычной» и «жесткой» смесей, полученных на основе каучуков СКИ-3 с различным молекулярным составом, приведены в табл. 1.

Для непластицирующихся полимеров вязкость смеси определяется молекулярным строением исходных каучуков. Ньютоновская вязкость линейных полимеров при равной молекулярной массе увеличивается в ряду сополимер этилена с пропиленом $>$ *цис*-полибутадиен $>$ *цис*-полиизопрен. Однако многочисленные экспериментальные данные показывают, что течение большинства высокомолекулярных эластомеров не является ньютоновским; их вязкость уменьшается при повышении скорости или напряжения сдвига. Этот эффект выражен тем сильнее, чем шире ММР и больше средняя молекулярная масса данного эластомера. Наличие разветвленных макромолекул и гетерогенных структур (полимерных частиц) усиливает влияние скорости сдвига на вязкость. При этом в области малых скоростей сдвига вязкость таких поли-

Таблица 1

Параметры сажевых смесей и исходных каучуков СКИ-3 [12]

Показатели	Обычная смесь		Жесткая смесь	
	сырой каучук	сажевая смесь **	сырой каучук	сажевая смесь **

Пластичность по Карреру	0,33	0,46	0,44	0,19
Вязкость по Муни	81	—	79	—
Содержание геля, % (масс.)	25	52 *	48	67 *
Степень набухания геля ***	33	9,9 *	9	5,5 *
$[\eta]$ золя ***	3,16	1,49	2,32	1,09
Содержание связанного каучука в саже-каучуковом геле, % (масс.)	—	40	—	54

* Цифры относятся к сажекаучуковому гелю.

** Приготовление на вальцах при 75 °С, 25 мин, 45 ч. (масс.) сажи НАР.

*** Растворитель — гексан.

меров больше, а в области больших скоростей сдвига — меньше, по сравнению с вязкостью линейных полимеров. Реологические свойства резиновых смесей в основном определяются свойствами соответствующих эластомеров, причем в ряде случаев наличие сажи мало влияет даже на абсолютную величину эффективной вязкости смесей. Для бутадиен-стирольных, стереорегулярных бутадиеновых и этилен-пропиленовых каучуков эти данные приведены в работах [15—17].

Эффекты нарушения процесса течения резиновых смесей особенно часто наблюдаются при вальцевании («шубление»), но проявляются и при других операциях — каландровании (неровная поверхность), шприцевании («рваная кромка») и т. д.

В литературе описаны различные виды нестабильности течения в процессе вальцевания [18]. Основной причиной разрушения потока в данном случае является накопление эластической энергии в процессе деформации (переработки) полимера, а не только малая величина адгезии эластомера к материалу валков. Скорость накопления избыточной эластической энергии в сажекаучуковой системе определяется соотношением между максимальным временем релаксации соответствующих структурных элементов и скоростью внешнего воздействия (скоростью сдвига).

Следует отметить, что нестабильность течения, хотя и наблюдается преимущественно для жестких полимеров, тем не менее, не связана прямо с абсолютной величиной вязкости по Муни или пластичностью каучука.

С целью интенсификации технологических процессов принципиально важно установить, какой из молекулярных параметров полимеров в первую очередь определяет нестабильность течения смесей.

В настоящее время считается общепризнанным, что вязкоупругие свойства полимеров целиком зависят от их релаксационного спектра [19]. С другой стороны, релаксационный спектр линейных полимеров однозначно связан с характером их ММР. Отсюда вытекает важный принцип молекулярного подхода к оценке технологических свойств резиновых смесей — технологические свойства резиновых смесей на основе непластицирующихся каучуков практически полностью определяются молекулярно-массовым распределением исходного полимера, т. е. в первом приближении, его средней молекулярной массой и индексом полидисперсности, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. К этой группе каучуков относятся: «титановый» *цис*-полибутадиен (СКД), двойной сополимер этилена с пропиленом (СКЭП), *транс*-полипентенамер (ТПП), а также полимеры литиевой полимеризации и некоторые другие эластомеры.

При изучении свойств линейных полибутадиенов и сополимеров типа СКЭП было показано, что нестабильность течения смесей уменьшается при расширении ММР исходных каучуков. В последнее время фундаментальными исследованиями вязкоупругих свойств моодисперсных полимеров подтверждено решающее влияние ширины ММР на эффект разрушения потока при течении линейных полимеров [20]. Этот вывод широко подтверждается при

изучении поведения резиновых смесей в промышленных условиях (рис. 5) [21, 22].

Кроме того, опыт показывает, что нестабильность течения меньше у полимеров, макромолекулы которых имеют небольшое число длинноцепочечных разветвлений. Это, видимо, объясняется их склонностью к пластикации и меньшей долей эластически эффективных узлов в структурах, содержащих разветвленные макромолекулы, что способствует рассеянию энергии при деформации. Наличие в каучуках сильно структурированных (плотных) частиц также повышает стабильность течения смесей (но может ухудшать другие показатели), так как частицы нарушают регулярность сетки физических зацеплений и понижают ее способность к накоплению энергии внешней деформации. Например, при изучении вязко-упругих свойств акрилатных каучуков было показано, что разрушение структуры расплавов, усадка в формах и разбухание экструдатов резко уменьшается при введении в каучуки сильно сшитых частиц размером 50—300 нм [23]. При этом эластические эффекты определяются степенью структурирования частиц и мало зависят от их размеров. Аналогичные изменения, выразившиеся в уменьшении усадки и улучшении поверхности каландрованных изделий, наблюдали при введении частиц плотного геля в бутадиен-нитрильные каучуки [24]. На этом же принципе основано получение специального сорта НК с улучшенными технологическими свойствами [25].

Пласто-эластические показатели каучуков. В промышленности для оценки технологических свойств каучуков используют различные показатели, такие как пластичность, вязкость по Муни, восстанавливаемость, твердость по Дефо, хладотекучесть, индекс расплава и т. д. Эти показатели определяются для сырых каучуков; большинство из них характеризуют величину эффективной вязкости полимеров при различных режимах деформирования и различных скоростях сдвига.

Будучи однократными измерениями, эти показатели дают одну точку на кривой течения данного полимера. Поэтому они лишь очень приближенно отражают молекулярный состав каучука и, соответственно, поведение сажевых смесей в реальных условиях переработки.

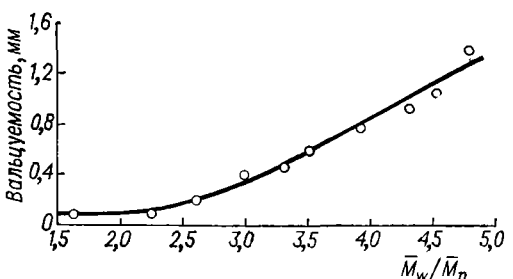


Рис. 5

Зависимость вальцуемости сажевых смесей на основе каучука СКД от индекса полидисперсности [21].

Наиболее широко распространено измерение вязкости по Муни (ML-4, 100 °C); этот показатель (M^{100}) дает эффективную вязкость при скорости сдвига $\dot{\gamma} \approx 1,2 \text{ с}^{-1}$. Было показано, что для линейных полимеров вязкость по Муни связана с характером ММР: вязкость по Муни возрастает с увеличением средней молекулярной массы и уменьшается с увеличением индекса полидисперсности. Аналитически эту зависимость можно выразить в виде:

$$M^{100} = \text{const } M_n^a \left(\frac{M_w}{M_n} \right)^{-b} \quad (1)$$

Для *цис*-полибутадиеновых каучуков было найдено: $a = 1,60$, $b = 0,45$; для аморфных сополимеров этилена с пропиленом — 60% (мол.) этилена: $a = 1,63$, $b = 0,38$ [26]. Аналогичные уравнения получены для растворных бутадиен-стирольных каучуков [27].

Из уравнения (1) следует, что ввиду слабой зависимости вязкости по Муни, определенной при 100 °C, от полидисперсности, полимеры с различным ММР и технологическими свойствами, в частных случаях, могут иметь близкие (или даже равные) значения вязкости по Муни.

При увеличении скорости (напряжения) сдвига значение a в уравнении (1) снижается, а b — возрастает, т. е. чувствительность вязкостных измерений к полидисперсности полимеров повышается. Так, например, в серии измерений, выполненных при 20 °C, для *цис*-полибутадиенов было найдено: $a = 1,1$, $b = 2,0$. Показатель ML-4, 20 °C хорошо отражает технологические свойства линейных полибутадиенов, в частности, вальцуемость резиновых смесей, которая при фиксированной молекулярной массе исходных каучуков определяется их индексом полидисперсности [21].

Наличие разветвленных макромолекул с длинными боковыми ветвями приводит к увеличению (хотя в ряде случаев и относительно небольшому) вязкости по Муни этих полимеров по сравнению с линейными равной молекулярной массы и полидисперсности [28]. Повышение вязкости по Муни происходит также по

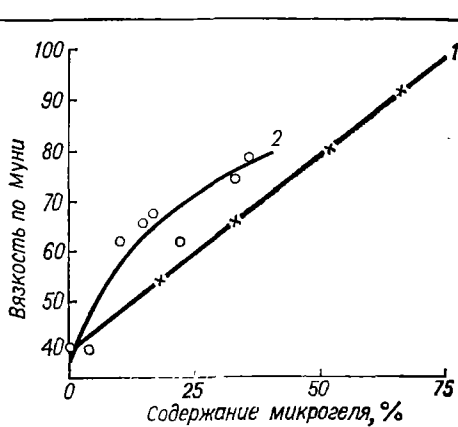


Рис. 6
Зависимость вязкости по Муни (ML-4, 100 °C) бутадиен-нитрильных каучуков (1) и каучуков СКИ-3 (2) от содержания в них микрогеля [24, 30].

пере увеличения в каучуках гетерогенных структур различного происхождения — микрокристаллитов, частиц микрогеля и др. (рис. 6) [24, 29, 30]. Пластичность представляет собой значение эффективной вязкости в области малых скоростей сдвига, $\dot{\gamma} = (0,1-0,5) \text{ с}^{-1}$. В этой области вязкость линейных полимеров особенно чувствительна к их средней молекулярной массе. Однако при наличии разветвленных или гелеобразных структур влияние молекулярной массы на величину пластичности резко ослабевает и в некоторых случаях вообще отсутствует.

Для качественной оценки степени разветвленности в свое время был предложен способ, основанный на анализе соотношения между пластичностью и восстанавливаемостью: чем больше восстанавливаемость при данной пластичности, тем больше степень разветвленности полимера [31]. При интерпретации этих данных следует, однако, учитывать, что восстанавливаемость увеличивается также и при расширении ММР. Это особенно четко проявляется при изучении полностью охарактеризованных по молекулярной структуре линейных полимеров (табл. 2).

Поэтому анализ данных по пластичности и восстанавливаемости следует дополнять другими измерениями; в частности, для не очень сильно разветвленных полимеров полезную информацию дают измерения хладотекучести, т. е. эффективной вязкости при скоростях сдвига порядка 10^{-2} с^{-1} .

Относительно хладотекучести следует сказать несколько подробнее. Некоторые каучуки растворной полимеризации, несмотря на высокую вязкость в условиях измерения на вискозиметре Муни, ведут себя при хранении как жидкости, т. е. блоки каучука теряют свою форму. Хладотекучесть делает неприемлемыми такие каучуки в заводских условиях. Это явление было неизвестно для эластомеров, полученных методом эмульсионной полимеризации, и полностью объясняется линейным строением полимерных цепей.

Таблица 2

Влияние ширины ММР на пласто-эластические показатели каучуков линейного строения [26]

Структурные и пласто-эластические параметры					
каучуки	$[\eta]$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	ML-4, 100 °C	эластическое восстанов- ление, мм	пластичность по Карреру
СКЭП	1,65	2,2	36	0,06	0,64
	1,59	3,8	27	0,15	0,65
	2,40	1,8	90	0,30	0,51
СКД	2,57	8,4	50	1,20	0,44
	3,55	5,7	68	0,60	0,55
	3,47	13	27	0,75	0,53
	4,17	2,9	120	0,68	0,47
	4,19	12	55	0,87	0,44

Набор пластико-эластических показателей позволяет приближенно судить о молекулярном строении каучуков и, соответственно, о комплексе технологических свойств резиновых смесей. Вместе с этим, отдельные показатели, основанные на измерении эффективной вязкости сырых каучуков, скорее характеризуют их качество с точки зрения стандартности, нежели технологические свойства смесей.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КАУЧУКОВ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Резины, как правило, являются композитными материалами со сложной внутренней структурой. Если ненаполненная резина характеризуется сравнительно простой сеточной структурой, то наполненная резина представляет из себя высокоэластичную матрицу, содержащую частицы твердого наполнителя. Существующие теоретические расчеты, основанные на различных моделях композитных материалах, неудовлетворительно отражают особенности строения реальных резин. При интерпретации данных по свойствам резин более плодотворным оказывается анализ, основанный на качественных молекулярных представлениях.

В комплексе свойств резин, получаемых на основе каучуков общего назначения, наибольший интерес представляют прочностные, эластические и гистерезисные свойства.

Механические свойства резин можно разделить на равновесные и зависящие от величины и скорости деформации. Хотя теоретическому рассмотрению и детальному экспериментальному исследованию подвергались в основном равновесные свойства (определяющие зависимость напряжение — деформация), практически наибольший интерес представляют неравновесные — динамические свойства резин. Из теории следует, что равновесные эластические свойства сеток зависят только от концентрации эластически эффективных узлов и не зависят от природы и строения эластомеров. Значение равновесного модуля при растяжении сеток выражается простым соотношением [см. уравнение (4), гл. 2].

Однако при изучении различных вулканизатов в широком интервале температур и деформаций обнаруживаются существенные различия вязкоупругих свойств в зависимости от структуры эластомеров и условий их вулканизации.

Физико-механические свойства резин в значительной мере определяются скоростью вязкоэластических процессов и (или) скоростью кристаллизации. Так как обычно используемые эластомеры кристаллизуются при высоких растяжениях, то скорость кристаллизации будет определять в основном предельные свойства резин, например, разрывную прочность.

Прочностные свойства наполненных и ненаполненных резин. Прежде всего необходимо отметить, что получение вулканизатов с наибольшим значением разрывной прочности (для данного типа

вулканизующей группы) возможно только на основе каучуков, имеющих молекулярную массу выше некоторого критического значения, $M_{кр}$ [32, 33].

Ниже приведены значения $M_{кр}$ для некоторых каучуков, вулканизованных серой с ускорителями [32—34]:

Бутадиен-стирольные эмульсионные	$(2,5-3,0) \cdot 10^5$
Бутадиеновые, полученные под влиянием щелочных металлов	$(2,5-3,5) \cdot 10^5$
Изопреновые, полученные под влиянием щелочных металлов	$(3-4) \cdot 10^5$
Бутилкаучук	$(5-6) \cdot 10^5$

Большинство каучуков при вулканизации в отсутствие наполнителей дают резины, имеющие относительно низкие значения прочности, величина которой зависит от энергии когезии полимера и его способности к кристаллизации. После введения активных наполнителей прочность, модуль, износостойкость и другие показатели резин возрастают, но уменьшается их эластичность (табл. 3).

Различия в свойствах наполненных и ненаполненных резин объясняются различиями в структуре этих материалов. Ненаполненную резину можно представить в виде сетки, в узлах которой, в основном, находятся тетрафункциональные сшивки, содержащие $-C-C-$ или $-C-S_x-C-$ связи (рис. 7, а), строение узлов зависит от условий вулканизации. Наполненный вулканизат содержит частицы сажи, связанные с каучуком, которые можно рассматривать как полифункциональные узлы сеточной структуры (рис. 7, б).

Общее число узлов и, соответственно, цепей, принимающих нагрузку при растяжении, в структуре 7, б значительно больше, чем в 7, а, что и объясняет повышенную прочность наполненных резин.

Таблица 3

Свойства наполненных и ненаполненных вулканизатов, полученных на основе различных каучуков

Показатель	СКН-26		СКЭПТ		СКД	
	наполненный	ненаполненный	наполненный	ненаполненный	наполненный	ненаполненный
Напряжение при удлинении 300%, МПа	11—12	1,5—2,5	10—12	1—2	6—12	—
Сопротивление разрыву, МПа	28—31	3—4	22—30	3—7	16—20	7—8
Относительное удлинение, %	550—700	500—700	400—500	400—650	470—700	600—750
Эластичность по отскоку, %	24—28	50—55	45—55	55—70	44—58	65—80

Известно, что ряд каучуков при серной вулканизации дают ненаполненные резины с высокой прочностью. Это — каучуки регулярного строения, способные к кристаллизации: НК, синтетический полиизопрен с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, некоторые типы этилен-пропилен-диеновых каучуков, *транс*-полипентенамер, полихлоропрен и др. При растяжении резин на основе этих каучуков образуются микрокристаллиты, которые играют роль полифункциональных узлов сетки; по-видимому, их действие сходно с действием частиц активного наполнителя. Действительно, нарастание напряжения при растяжении резин, полученных на основе кристаллизующихся каучуков, происходит быстрее, чем при растяжении резин на основе аморфных каучуков, имеющих равную плотность узлов вулканизационной сетки [35].

В растянутом состоянии структура таких резин аналогична изображенной на рис. 7, б.

С увеличением степени кристалличности прочность полимеров увеличивается. Однако при синтезе эластомеров представляет интерес создание только такой структуры цепи, при которой и скорость, и степень кристаллизации в области обычных температур не очень велики, так как в противном случае материал быстро теряет эластичность при понижении температуры. Таким образом, особенность строения эластомерных цепей состоит в том, что кристаллизация их должна происходить только при растяжении полимера. Перечисленные выше каучуки регулярного строения при комнатных температурах являются практически полностью аморфными.

Для некоторых полимеров регулярного строения, имеющих весьма низкую температуру плавления равновесных кристаллов,

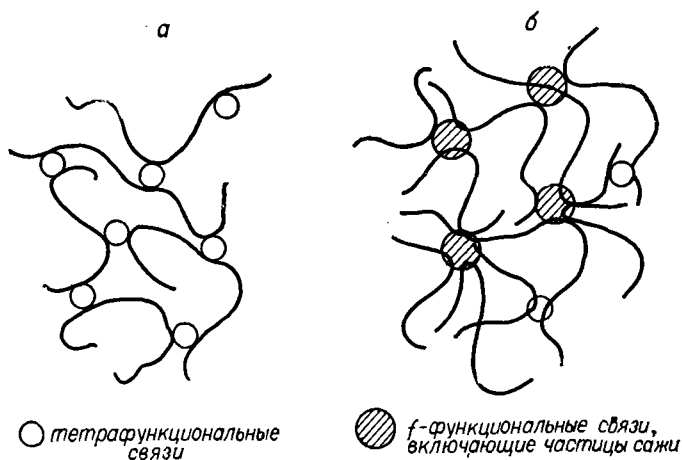


Рис. 7
Фрагменты ненаполненной (а) и наполненной (б) вулканизационных структур.

кристаллообразование при растяжении происходит только в особо благоприятных условиях. Так, возрастание прочности наполненных резин на основе полибутадиена с увеличением содержания *цис*-1,4-звеньев, видимо, связано с кристаллизацией полимерных цепей при растяжении в присутствии сажи, хотя в ненаполненных резинах это явление выражено гораздо слабее [36].

Для синтетического полиизопрена увеличение содержания *цис*-1,4-звеньев приводит к существенному повышению прочности резин даже в ненаполненных смесях (рис. 8) в результате увеличения скорости кристаллизации при растяжении.

Интересный тип высокопрочных ненаполненных резин представляют собой резины на основе некристаллизующихся каучуков, содержащих карбоксильные и омыляемые сложноэфирные группы, вулканизация которых осуществляется окисями металлов. Структуру этих резин также можно рассматривать в рамках схемы, приведенной выше на рис. 7, б; при этом роль полифункциональных узлов играют микрокристаллиты солевой группы поперечных связей, несовместимые с каучуковой матрицей. Особенность структуры таких вулканизатов состоит в том, что солевые связи между макромолекулами, образующиеся при вулканизации, являются весьма лабильными. При растяжении резин эти связи могут диссоциировать, что сопровождается их перераспределением, приводящим к выравниванию напряжений; в результате прочность резин достигает 40—50 МПа.

В последнее время был выявлен еще один структурный параметр каучуков, который может оказывать существенное влияние на прочностные свойства резин. Речь идет о содержании дискретных полимерных частиц — частиц микрогеля, имеющих высокую молекулярную массу. Строение частиц микрогеля растворной полимеризации является более благоприятным, чем частиц эмульсионного микрогеля [12]. Благодаря большому количеству свободных концов, способных взаимодействовать с поверхностью сажевых частиц, а также благодаря специфическому строению, напоминающему строение полифункциональных узлов, частицы растворного микрогеля играют роль активного наполнителя. В то же время частицы плотного микрогеля эмульсионной полимериза-

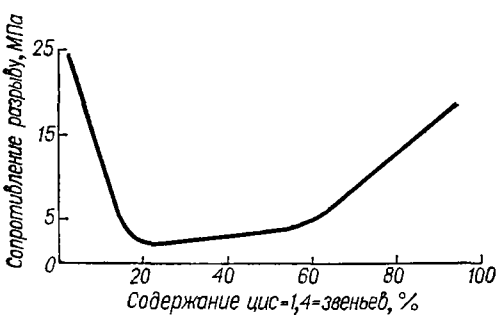


Рис. 8

Зависимость сопротивления разрыву ненаполненных резин на основе полиизопрена от содержания *цис*-1,4-звеньев [37].

ции больше наполняют частицы инертного наполнителя. Действительно, присутствие плотных частиц эмульсионного микрогеля приводит к снижению прочностных показателей резин (рис. 9), а наличие рыхлого «растворного» микрогеля, изменяя кинетику вулканизации смесей, в большинстве случаев не ухудшает прочностные свойства резин [38].

Стабильность свойств и прочностные показатели резин при повышенных температурах (термостойкость) определяются скоростью распада связей, образующих вулканизационную сетку. Температурную зависимость времени жизни связей τ можно выразить уравнением Больцмана:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (2)$$

где U — энергия активации данной связи. Внешнее напряжение понижает потенциальный барьер разрыва связи в соответствии с эмпирическим уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma \sigma_p}{kT}} \quad (3)$$

где σ_p — разрывное напряжение, γ — структурный параметр [41].

Основные типы связей, имеющиеся в структуре вулканизатов, полученных на основе углеводородных каучуков, характеризуются следующими значениями энергии связи: связи каучук — сажа 75—83 кДж/моль, —C—C— связи главной цепи 352 кДж/моль, связи C—S— в узлах, C—(S)_x—C— вулканизационной сетки ~ 250 кДж/моль и менее. Относительно низкие значения энергии связи сажа — каучук вызывают быстрое падение прочности рассматриваемых резин при повышении температуры.

Для приближенной оценки предельной температуры, при которой связи теряют «работоспособность», можно воспользоваться

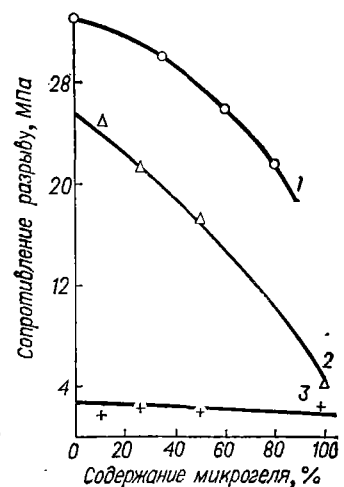


Рис. 9

Зависимость сопротивления разрыву ненаполненных резин от содержания плотного микрогеля:

1 — СКН-40 [39]; 2 — НК; 3 — СКС-30 [40].

Показатели	НК	НК	СКС-30А	СКС-30 АРКМ-27	СКД	СКЭПТ
Состав резины:						
каучук	100	100	100	100	100	100
сажа	—	45	40	40	45	45
масло	—	—	—	35	—	—
Сопротивление разрыву, МПа						
при 20 °С	32	27	31	24	20	22—30
при 100 °С	23	19	10	5	8—10	11—15

уравнением (3), считая в нем $\sigma \ll \sigma_p$ [42]. Результаты этих расчетов показывают, что связи с энергией ~ 80 кДж/моль утрачивают «работоспособность» при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Поэтому резины, получаемые на основе каучуков общего назначения, вообще говоря, не предназначены для эксплуатации при высоких температурах. Прочность наполненных резин, полученных на основе различных углеводородных каучуков, падает приблизительно вдвое при увеличении температуры от 20 до 100°C (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, предел прочности при растяжении при 100°C для ненаполненных резин, получаемых на основе некоторых каучуков регулярного строения, выше, чем для наполненных резин на основе некристаллизующихся каучуков. Это объясняется тем, что в условиях неравновесного деформирования происходит кристаллизация каучука. Образующиеся при этом физические узлы (кристаллиты) достаточно стабильны до 100°C и выше, что и вызывает увеличение прочности резин.

Введение высоких дозировок сажи в быстро кристаллизующиеся при растяжении каучуки обычно снижает эффект упрочнения резин за счет кристаллизации.

Эластические и гистерезисные свойства резин. Эти свойства исключительно важны с точки зрения эксплуатационных показателей шин [43]. Для их характеристики применяют такие показатели, как относительное удлинение, эластичность по отскоку, динамический модуль, теплообразование и т. д. [44].

Хорошо известно, что эластичность резин при данной температуре тем выше, чем ниже температура стеклования соответствующих каучуков, при этом динамические свойства резин контролируются скоростью высокоэластических процессов и зависят от внутренней структуры материала [19].

Для выявления других молекулярных параметров каучуков, которые определяют различные динамические свойства резин, целесообразно сначала рассмотреть более простую систему — невулканизованный и ненаполненный каучук.

Было показано, что характер частотной зависимости вязкоупругих свойств эластомеров определяется величиной их средней

молекулярной массы и полидисперсностью [45]. Кроме того, установлено, что невулканизованные моодисперсные полимеры различной природы находятся в изорелаксационном состоянии, если они содержат одинаковое число кинетических сегментов* и испытываются в таких температурных условиях, при которых выполняется соотношение

$$T - T_c = \text{const}$$

Таким образом, поведение сетки невулканизованного полимера при динамическом деформировании зависит не только от температуры стеклования, но также и от гибкости полимерных цепей.

Вулканизация приводит к образованию некоторого дополнительного числа связей между полимерными цепями, что вызывает увеличение модуля высокоэластичности, но не изменяет установленных закономерностей.

Из общих соображений следует, что поведение сеточной структуры при динамическом деформировании (т. е. ее релаксационный спектр) будет зависеть от параметров самой сетки — ее дефектности, среднего расстояния и функции распределения расстояний между узлами, а также подвижности связей в узлах.

В наполненных резинах важную роль играют еще два фактора — взаимодействие каучука с наполнителем и содержание наполнителя, но эти параметры в данном рассмотрении считаются фиксированными.

Изучение динамических свойств ненаполненных резин, полученных на основе каучуков одной природы, но отличающихся по молекулярному строению, действительно показывает, что на эластические свойства резин сильное влияние оказывают те параметры каучуков, которые определяют формирование вулканизационной сетки — средняя молекулярная масса, ММР и степень разветвленности полимерных цепей.

Данные, приведенные на рис. 10 и 11, свидетельствуют о том, что по мере увеличения степени разветвленности и снижения молекулярной массы исходных каучуков соответствующие резины характеризуются большими механическими потерями и большим теплообразованием при циклическом деформировании с постоянной амплитудой. Наблюдаемые изменения являются следствием увеличения различных дефектов в сеточной структуре вулканизатов, вызванных разветвленностью и понижением молекулярной массы полимерных цепей.

Аналогичные закономерности сохраняются и для наполненных резин. Влияние молекулярного строения каучуков на свойства вулканизованной сажекаучуковой системы выражается в существовании корреляции между различными физико-механическими показателями и числом эластически эффективных узлов сетки, соответствующих ненаполненным вулканизатов [48].

* Число кинетических сегментов, характеризующих кинетическую гибкость цепи, определяется как отношение M/M_e , где M — молекулярная масса образца, а M_e — молекулярная масса отрезка цепи между зацеплениями.

Таблица 5

Влияние полидисперсности и температуры стеклования каучуков на динамические свойства наполненных резин [48]

Тип каучука	Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$M_c^* \cdot 10^{-3}$	Эластичность, %	Теплообразование по Гудричу, °С
СКД, $T_c = -105^\circ\text{C}$	88—92	350	2,7	7,3	51	80
СКДЛ, $T_c = -75^\circ\text{C}$	45—50	160	1,2	7,3	56	57

* Цифры относятся к сетке ненаполненных вулканизатов.

Интересно отметить, что зависимость гистерезисных и эластических свойств резин от полидисперсности исходных каучуков имеет место в той области молекулярных масс, где их прочностные показатели уже практически не зависят от молекулярной массы.

Для выяснения величины относительного влияния различных молекулярных параметров на эластические свойства резин, можно сравнить резины, полученные на основе каучуков с различной температурой стеклования. Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что при равной плотности эластически эффективных узлов сетки вулканизаты, полученные на основе линейных каучуков, с

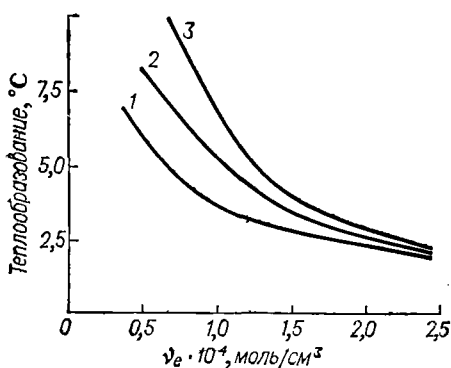


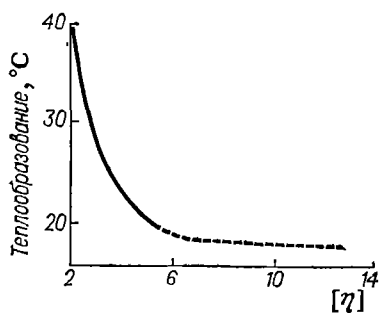
Рис. 10

Зависимость теплообразования по Гудричу от числа узлов сетки для ненаполненных вулканизатов, полученных на основе различных образцов *цис*-полиизопрена:

1 — линейного строения, $[\eta] = 6,96$; 2 — разветвленного; 3 — линейного низкомолекулярного, $[\eta] = 2,25$ [46].

Рис. 11

Зависимость теплообразования по Гудричу от средней молекулярной массы каучука для различных ненаполненных вулканизатов [47].



высокой молекулярной массой и узким ММР превосходят по эластичности вулканизаты, полученные на основе каучуков с широким ММР, даже в том случае, если последние имеют более низкие значения T_c [48].

При различных условиях деформирования, соответствующих различным условиям эксплуатации, те или иные параметры могут по-разному влиять на поведение резин. В области малых деформаций ($< 1\%$) теплообразование и тангенс угла механических потерь определяются в основном типом сажи; в области больших деформаций ($> 10\%$) определяющую роль играет структура сетки подвижной каучуковой матрицы; в области средних деформаций влияние различных структурных параметров соизмеримы между собой.

При понижении температуры уменьшается подвижность полимерных цепей, что приводит к уменьшению эластичности каучуков и резин. На практике сохранение эластических свойств резин характеризуют коэффициентом морозостойкости K_M

$$K_M = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_{25}} \quad (4)$$

где ε_t и ε_{25} — относительные удлинения при данной температуре и при температуре 25°C соответственно. Коэффициент морозостойкости измеряется при постоянной нагрузке.

Для некристаллизующихся каучуков коэффициент морозостойкости плавно изменяется в зависимости от температуры и быстро уменьшается до нуля около температуры стеклования [49].

В принципе, морозостойкость зависит от тех же параметров, что и эластичность, однако, так как морозостойкость определяется обычно при температурах, близких к температуре стеклования, зависимость коэффициента морозостойкости от молекулярных параметров выражена слабее, чем при измерениях эластичности.

Каучуки регулярного строения имеют, как правило, низкие температуры стеклования. Вместе с тем их способность к кристаллизации осложняет эксплуатацию резин на основе этих каучуков при низких температурах, так как температура максимальной скорости кристаллизации обычно находится значительно выше температуры стеклования (см. гл. 2).

Степень сохранения эластических свойств резин на основе кристаллизующихся каучуков зависит от того, насколько глубоко развивается процесс кристаллизации данного каучука при данной температуре.

Некоторые резины при высоких нагрузках сохраняют эластичность, несмотря на высокую степень кристалличности сырого каучука, поэтому характеристика низкотемпературных свойств резин, полученных на основе кристаллизующихся каучуков, только по величине коэффициента морозостойкости является недостаточной.

Существенным недостатком оценки работоспособности резин по данным коэффициента морозостойкости является также то, что

измерения выполняются только в статических условиях. Были предложены другие экспресс-методы, основанные фактически на косвенном определении содержания кристаллической фазы в резинах при температуре опыта [49].

Более полно о влиянии кристаллизации на эластические и гистерезисные свойства соответствующих резин можно судить по данным динамических измерений, выполненных при низких температурах [50].

ОПТИМИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Выше мы кратко рассмотрели зависимость от молекулярной структуры эластомеров технологических свойств сажевых смесей и основных физико-механических свойств вулканизатов. Можно указать на ряд других свойств резин, имеющих важное значение при конструировании различных резино-технических изделий, такие как усталостная выносливость, ползучесть, остаточные деформации и др., улучшение которых связано с получением однородных материалов — однородных сеточных структур, что в свою очередь, опирается на внедрение каучуков с определенным молекулярным составом. Весьма существенным является также использование растворимых вулканизирующих групп и интенсификация процессов смешения.

Из приведенных в этой главе данных видно, что к строению каучуков, обеспечивающих хорошие технологические характеристики смесей, и, позволяющих одновременно получать резины с наилучшими прочностными, эластическими, гистерезисными и другими механическими показателями, предъявляются различные, часто противоположные требования.

Улучшение физико-механических показателей резин, совершенствование их структуры связано с использованием регулярно-построенных полимеров, имеющих низкое значение T_c , состоящих из гибких макромолекул высокой молекулярной массы и имеющих узкое молекулярно-массовое распределение. При этом после вулканизации получают совершенные сеточные структуры, которые характеризуются также узким распределением длин между узлами сетки и высокой подвижностью сегментов цепи.

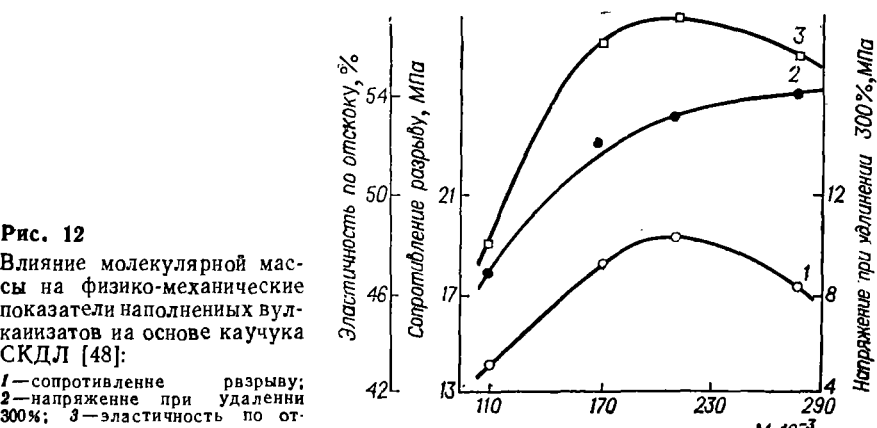
В настоящее время резервы получения высокоэластичных резин за счет снижения температуры стеклования каучуков практически исчерпаны: для *цис*-полибутадиена величина T_c близка к предельно возможному для углеводородных цепей значению $T_c = -120^\circ\text{C}$.

Сложившееся противоречие можно проиллюстрировать на примере полибутадиенов различного строения. Рассмотрим *цис*-полибутадиен, полученный под влиянием катализатора Циглера — Натта, этот полимер имеет наиболее совершенную микроструктуру среди каучуков данного типа. Практически приемлемым в промышленности оказался каучук, имеющий индекс полидисперсно-

сти $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2,5$, при средней молекулярной массе $\bar{M}_w = (2,5 \div 3) \cdot 10^5$ этот каучук линейного строения по физико-механическим показателям наполненных резин не превосходит полибутадиен литиевой полимеризации СКДЛ, имеющий более узкое ММР. В свою очередь, дальнейшее улучшение свойств резин на основе каучука СКДЛ за счет, например, увеличения молекулярной массы упирается в плохие технологические свойства резиновых смесей. Данные представлены на рис. 12, из которого четко видно, что увеличение молекулярной массы этого «узкого» полимера приводит к падению физико-механических показателей резин в основном из-за того, что ухудшается текучесть смесей и затрудняется равномерное распределение ингредиентов.

Таким образом, требования, предъявляемые к молекулярному строению высокомолекулярных эластомеров с точки зрения получения резин с наилучшим комплексом физико-механических свойств и в то же время высокотехнологичных, являются достаточно противоречивыми. Именно для разрешения этого противоречия во всех практически реализуемых процессах синтеза каучуков необходимо проводить работы по регулированию ММР (или в более общем случае регулированию молекулярного состава) образующихся полимеров с целью их оптимизации. Вопрос о синтезе каучуков с оптимальным молекулярным составом в каждом конкретном случае должен решаться отдельно с учетом существующей технологии переработки и требований, предъявляемых к основным показателям резин.

Один из традиционных подходов к разрешению этого противоречия и реализации преимуществ идеального молекулярного строения каучуков (линейное строение, высокая молекулярная масса, узкое ММР) заключается в получении каучуков, технологические свойства которых улучшают путем введения значительных количеств пластификаторов (нафтеновые и ароматические масла).



Действительно, известно, что в ряде случаев возможно введение в каучук очень высоких дозировок масла при сохранении основных свойств вулканизатов на приемлемом уровне. Однако построение рецептуры резин на основе маслонаполненных каучуков имеет свои трудности и опыт использования эмульсионных маслонаполненных каучуков показывает, что такие каучуки не всегда являются полноценной заменой стандартных каучуков в отношении различных специфических свойств [51].

Развитие методов растворной полимеризации позволяет более эффективно регулировать процессы роста полимерных цепей, поэтому можно предполагать, что по мере совершенствования молекулярного состава, применение каучуков, наполненных пластификаторами, будет постепенно возрастать (см. гл. 3, ссылка [8]).

В последние годы разрабатываются принципиально новые подходы к разрешению указанного выше противоречия, суть которых сводится к устранению трудностей, связанных с плохими технологическими свойствами смесей. Один из путей решения проблемы заключается в получении каучука в виде порошка; применение каучука в порошкообразном состоянии значительно облегчает приготовление смесей и позволяет использовать более высокомолекулярные каучуки, чем те, которые перерабатываются в обычном блочном состоянии. Некоторые из каучуков уже выпускаются в порошкообразном виде в промышленном масштабе.

Другой путь состоит в создании различных резиновых изделий, включая шины, с использованием в качестве исходных полимеров низкомолекулярных каучуков с концевыми функциональными группами. Такие каучуки легко перерабатываются методом свободного литья или литья под давлением; применение новой техники переработки в значительной мере разрешает отмеченные выше противоречия. Рассмотрению вопроса применения жидких каучуков посвящен раздел III данной монографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. Пер. с англ. под ред. К. А. Печковской. М., «Химия», 1968. 483 с.
2. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 391 с.
3. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968. 215 с.
4. Blow C. M. «Polymer», 1973, v. 14, № 7, p. 300—323.
5. Трелоар Л. Физика упругости каучука. Пер. с англ. под ред. Е. В. Куршинского. М., ИЛ, 1953. 240 с.
6. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. «Каучук и резина», 1973, № 4, с. 9—11; Rubb. Chem. Techn., 1973, v. 46, № 5, p. 1234—1238.
7. Вознесенская М. В., Лялин А. А., Евстратов В. Ф. и др. «Каучук и резина», 1974, № 3, с. 15—17.
8. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е, М., «Химия», 1971, 362 с.
9. Кузьминский А. С. В кн.: Старение и стабилизация полимеров. М., «Химия», 1969, с. 39—51.
10. Поддубный И. Я., Гречановский В. А. «Каучук и резина», 1972, № 7, с. 10—17.
11. Кроль В. А., Динер Е. З. «Каучук и резина», 1972, № 12, с. 24—25; Федоров Ю. Н., Подалинский А. В., Сучкова Н. Г. «Каучук и резина», 1973, № 7, с. 3—5.

12. Гречановский В. А. «Каучук и резина», 1974, № 11, с. 4—6.
13. Duck E. W. Rubb. Chem. Techn., 1970, v. 43, № 6, p. 1451—1464.
14. Railsback T. E., Zelinski R. P. Kaut. u Gummi Kunst., 1972, Bd. 25, № 6, S. 254—268.
15. Wolstenhorpe W. E. Rubb. Chem. Techn., 1965, v. 38, № 4, p. 769—770.
16. Прозоровская Н. Б., Штейнварц О. В., Вострокнутов Е. Г., и др. «Каучук и резина», 1971, № 7, с. 13—15.
17. Миронюк В. П., Рейх В. Н., Лившиц И. А. и др. «Каучук и резина», 1973, № 1, с. 7—10.
18. White J., Tokita N. J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, p. 1589—1590; Shi-Kai Shin. Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, № 5, 1412—1417.
19. Ферри Д., Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. под ред. В. Е. Гуля, М., ИЛ, 1963, 535 с.
20. Виноградов Г. В. Высокомол. соед., 1971, т. А 23, № 2, с. 294—312.
21. Кроль В. А., Динер Е. З., Гречановский В. А. «Каучук и резина», 1970, № 3, с. 1—3.
22. Куперман Ф. Е., Туров Б. С., Гавшинова К. Е. и др. «Каучук и резина», 1971, № 8, с. 3—5.
23. Rozen S. L., Rodriguez F. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 1615—1624.
24. Федоров Ю. Н., Сучкова Н. Г., Подалинский А. В. и др. «Каучук и резина», 1969, № 12, с. 3—5.
25. Техн. бюллетень NR Technology, 1970, № 7, 12.
26. Гречановский В. А., Недойнова Л. А., Поддубный И. Я. и др. Высокомол. соед., 1972, т. 14, № 10, 2267—69; Каменев Ю. Г., Миронюк В. П., Гречановский В. А. и др. «Каучук и резина», 1973, № 6, с. 13—16.
27. Kramer O., Good W. R., J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, 2677—2685.
28. Недойнова Л. А., Гречановский В. А., Поддубный И. Я. и др. «Каучук и резина», 1974, № 4, с. 6—9.
29. Folt V. L., Smith R. W., Wilkes C. E. Rubb. Chem. Techn., 1971, v. 44, № 1, p. 1—26.
30. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. и др. «Каучук и резина», 1972, № 12, с. 18—20.
31. Кармин Б. К. Автореф. докт. дисс. НИФХИ им. В. Л. Карпова, 1955.
32. Flory P. J. Rubb. Chem. Techn., 1946, v. 19, p. 552—561.
33. Поддубный И. Я., Рейх В. Н., Старовойтова и др. «Каучук и резина», 1958, № 2, с. 6—9.
34. Шаталов В. П., Юдин В. П., Самоцветова А. Р. и др. «Каучук и резина», 1968, № 2, с. 13—15; В. П. Шаталов, В. П. Юдин, Л. Н. Фоменко и др. Промышленность СК, 1974, № 8, с. 6—9.
35. Bruzzone M., Corradini G., Amato F. Rubb. Chem. Techn., 1966, v. 39, p. 1593—1607.
36. Kraus J., Short J. N., Tornton V. Rubb. Plast. Age, 1957, № 38, p. 318—331.
37. Коротков А. А., Кормер В. А., Крупышев М. А. и др. В кн.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М.—Л. «Химия», 1964. 156 с.
38. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Ковалев Н. Ф. «Каучук и резина», 1975, № 2, с. 3—6.
39. Любчанская А. И., Девириц Э. Я., Юрцева Е. С. и др. «Каучук и резина», 1971, № 1, с. 4—6.
40. Кулезнев В. И., Догадкин Б. А., Игумнова А. В. и др., Колл. ж., 1967, т. 29, № 3, с. 358—363.
41. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. Изд. 2-е, М., «Химия», 1971, 344 с.
42. Папков С. П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, М., «Химия», 1972. 312 с.
43. Евстратов В. Ф., Буйко Г. А., Десидлей А. И. Хим. наука и пром., 1959, т. 4, № 1, с. 15—19.
44. Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины, М., «Химия», 1964; Скотт Д. Физические испытания каучука и резины. Пер. с англ. под ред. М. М. Резниковского и Л. С. Присса, М., «Химия», 1968. 315 с.

45. *Марей А. И., Сидорович Е. А.* «Каучук и резина», 1965, № 4, с. 1—3; *Сидорович Е. А., Марей А. И., Гаштольд М. С.* Высокомол. соедин., 1970, т. А12, № 6, с. 1333—1339; *Vinogradov G. V., Dzyura E. A., Malkin A. Ya. e. a.* Rubb. Chem. Techn., 1972, v. 45, № 4, p. 1015—1032.
46. *Bruzzzone M., Corradini H., A de Chirico e. a.* Fourth Intern. Rubber Symp. London, 1969, SRS/4.
47. *Morton A. A., Lanpher E. I. J.* Elast. a. Plast., 1974, v. 6, april, p. 73—87.
48. *Кроль В. А., Гречановский В. А., Динер Е. З. и др.* «Каучук и резина», 1973, № 8, с. 3—5.
49. *Марей А. И., Петрова Г. П., Новикова Г. Е. и др.* В кн.: Труды международной конференции по каучуку и резине, М., 1969, М., «Химия», 1971, с. 153—169.
50. *Morgan R. J., Nielsen L. E., Buchdahl R.*, Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, № 4, p. 1033—1042.
51. *Лялин А. А., Кармин Б. К.* «Каучук и резина», 1969, № 6, с. 6—9; 1970, № 5, с. 5—7.

РАЗДЕЛ

II

**СОВРЕМЕННЫЕ
ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О МЕХАНИЗМАХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**МЕХАНИЗМ
СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ
В ПРОЦЕССАХ ИОННО-
КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

При полимеризации 1,3-диеновых углеводородов под влиянием металлокомплексных катализаторов (в том числе Циглера — Натта) можно синтезировать полимеры различной микроструктуры, содержащие 1,4- (*цис*- и *транс*-), 1,2- и 3,4-звенья.

Некоторые из многочисленных каталитических систем полимеризации бутадиена и изопрена приведены в табл. 1 и 2.

Наибольшей стереоселективностью в отношении образования *цис*-1,4-полибутадиенов обладают системы, получающиеся при взаимодействии триалкилалюминия с иодидами титана (95% *цис*-1,4-звеньев), диалкилалюминийхлорида (фторида) с солями кобальта и никеля (до 98% *цис*-1,4-звеньев), а также состоящие из октоата церия, триалкилалюминия (диалкилалюминийгидрида) и диалкилалюминийгалогенидов.

цис-1,4-Полиизопрен может быть получен в присутствии катализаторов на основе хлоридов титана ($TiCl_4$, β - $TiCl_3$).

В присутствии соединений ванадия (VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$) и AlR_3 получены кристаллические *транс*-1,4-полимеры бутадиена и изопрена. *транс*-1,4-Полибутадиен синтезирован также под влиянием системы диэтилкадмий + $TiCl_4$. Изопрен в этих условиях превращается в *цис*-1,4-полимер.

Полибутадиены и полиизопрены с боковыми винильными (1,2-) и изопропенильными (3,4-) группами образуются под действием продуктов реакции кислородсодержащих комплексов хрома, молибдена, ванадия, титана с алюминийалкилами.

Высокая стереоселективность катализаторов Циглера — Натта проявляется также при полимеризации других 1,3-диенов [15, 16, 20—23]. Например, *транс*-1,4-полипентадиен получается при полимеризации *цис*- и *транс*-пипериленов под влиянием системы AlR_3 + VCl_3 (α - $TiCl_3$), а полимер с *цис*-звеньями — в присутствии систем, состоящих из AlR_3 и $Ti(OR)_4$ или $Ti(OR)_3$.

Позже были открыты высокостереоселективные катализаторы полимеризации 1,3-диенов, принципиальным отличием которых от рассмотренных выше является то, что их исходные компоненты не содержат σ -связей металл — углерод. Исследование закономерностей превращений диолефинов под влиянием этих катализаторов позволило подойти с новых позиций к рассмотрению механизма ионно-координационного полимеризационного катализа. К таким высокостереоселективным системам в первую очередь следует

Таблица 1

**Влияние природы катализаторов Циглера — Натта
на стереоселективность процесса полимеризации бутадиена**

Катализатор	Содержание звеньев в полимере, %			Литература
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	
$\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ ($[\text{Al}] : [\text{Ti}] > 1$)	78	21	1	[1]
$\text{TiCl}_4 + \text{R}_2\text{AlCl}$	85	—	—	[2]
$\text{TiCl}_4 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	98	2	[3]
$\text{TiBr}_4 + \text{AlR}_3$	88	3	9	[4]
$\text{TiI}_4 + \text{AlR}_3$	93	2	5	[5]
$\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{AlR}_3$	—	—	90—100	[6]
$\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$	5	87	8	[4, 7]
$\beta\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$	80	12	8	[7]
$\text{CoCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$	96	2	2	[4, 5]
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{X}_n + \text{R}_2\text{AlCl}$ ($\text{X} = \text{ROH}$, пиридин)	90—97	2—6	1—4	[8]
Октоат кобальта + R_2AlCl + + X ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$)	98	1	1	[9]
Нафтенат никеля + R_2AlCl	95	3	2	[8]
$\text{NiX}_n + \text{R}_2\text{AlCl}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I , SO_4 , PO_4)	93—96	2—4	2—3	[10]
Нафтенат никеля + + $\text{AlR}_3 + \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	98	1	1	[11]
Октоат никеля + $\text{AlR}_3 + \text{HF}$	98	1	1	[12]
Октоат никеля + $\text{AlR}_3 + \text{HCl}$ (HBr)	80	18	2	[12]
Октоат никеля + $\text{AlR}_3 + \text{HI}$	13	81	6	[12]
Октоат церия + $\text{AlR}_3(\text{AlR}_2\text{H}) +$ + R_2AlX ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I)	97—98	1—2	1	[13]
$\text{RhX}_3 + \text{R}_2\text{AlCl}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)	—	98	—	[14]
$\text{VCl}_3(\text{VCl}_4, \text{VOCl}_3) + \text{AlR}_3$	0	97—98	2—3	[4, 15]
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{AlR}_3$	9—11	3—12	78—86	[16]
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{AlR}_3$	1—2	1—10	88—98	[17]

Таблица 2

**Влияние природы катализаторов Циглера — Натта
на стереоселективность процесса полимеризации изопрена**

Катализатор	Содержание звеньев в полимере, %				Литература
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4	
$\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ ($[\text{Al}] : [\text{Ti}] \geq 1$)	96	0	0	4	[18]
$\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$	—	91	—	9	[19]
$\beta\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$	85	—	—	15	[19]
$\text{VCl}_3(\text{VCl}_4, \text{VOCl}_3) + \text{AlR}_3$	—	80—99	—	—	[15]
$\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{AlR}_3$	—	—	—	94—99	[6, 20]
$\text{TiCl}_4 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	98	—	—	—	[3]
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{AlR}_3$	—	—	—	90	[4]

Таблица 3

Влияние природы катализаторов, состоящих из галогенидов переходных металлов и кислот Льюиса на стереоселективность процесса полимеризации бутадиена

Катализатор	Содержание звеньев в полимере, %			Литература
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	
$\text{CoCl}_2 + \text{AlCl}_3$	92—93	6	1—2	[24]
$\text{NiCl}_2 + \text{AlCl}_3$	93	3	4	[25]
$\text{NiI}_2 + \text{AlCl}_3$	95	2	3	[26]
$\text{TiCl}_4 + \text{AlCl}_3$	0	99	1	[26]
$\text{TiI}_4 + \text{AlCl}_3$	0	99	1	[26]
$\text{VCl}_4 + \text{AlCl}_3$	0	99	1	[26]
$\text{CoCl}_2 + \text{WCl}_6$	80	16	4	[27]
$\text{NiCl}_2 + \text{WCl}_6$	79	17	4	[27]

отнести продукты взаимодействия галогенидов переходных металлов с кислотами Льюиса (табл. 3).

Катализаторы на основе соединений кобальта и никеля образуют *цис*-1,4-полибутадиен, а комплексы титана и ванадия — *транс*-1,4-полибутадиен. Стереоселективность катализатора, молекулярная масса и неопределенность полимеров, образующихся под влиянием систем, содержащих AlCl_3 , в большинстве случаев повышаются в присутствии электронодонорных соединений, способных в той или иной мере подавлять катионную активность кислоты Льюиса, входящей в состав катализатора.

Активные системы полимеризации бутадиена могут быть получены на основе карбониллов металлов. Независимо от природы второго компонента (AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , VCl_4 , VOCl_3 , WCl_6 , MoCl_5) в присутствии катализаторов, содержащих карбонил никеля, синтезированы полибутадиены, содержащие более 85% *цис*-1,4-звеньев [28—30]. Система $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — MoCl_5 дает 1,2-полибутадиен [30]. $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ ведет себя аналогично карбонилу никеля [31].

Кислоты Льюиса оказывают также активирующее действие на никель Ренея и никель на кизельгуре. В их присутствии образуются *цис*-1,4-полибутадиены [32].

Эффективные катализаторы полимеризации бутадиена получают также при взаимодействии бис(циклопентадиенил)никеля или бис(циклооктадиен)никеля с кислотами Льюиса. Сам по себе никелец не активен в этих процессах. В присутствии же галогенидов металлов образуются полимеры 1,4-структуры (табл. 4). Содержание *транс*-1,4- и *цис*-1,4-звеньев определяется природой галогена кислоты Льюиса. Как правило, в присутствии хлорсодержащих сокатализаторов (TiCl_4 , AlCl_3 , VCl_4 , VOCl_3) образуются полибутадиены, более чем на 90% построенные из *цис*-1,4-звеньев. Исключение составляют MoCl_5 , способствующий формированию 1,2-полибутадиена, и галогениды олова, в присутствии которых образуются полимеры со значительным содержанием *транс*-1,4-

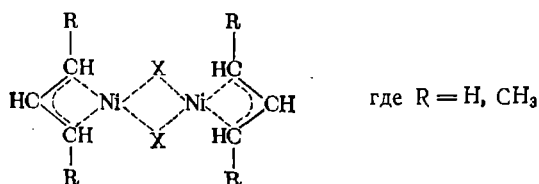
Таблица 4

Влияние природы галогенида металла катализаторов типа $(C_5H_5)_2Ni + MeX_n$ на стереоселективность процесса полимеризации бутадиена [29, 33, 34]

Галогенид металла	Содержание звеньев в полимере, %		
	цис-1,4	транс-1,4	1,2
$TiCl_4$	90	7	3
$TiBr_4$	37	60	3
TiI_4	0	96	4
$AlCl_3$	95	4	1
$AlBr_3$	60	39	1
VCl_4	97	2	1
WCl_6	78	20	2
$MoCl_5$			95

звеньев [32]. Катализатор $(C_5H_5)_2Ni + TiI_4$ приводит к *транс*-1,4-полибутадиену. Продукты взаимодействия бис(циклооктадиен)никеля $(C_8H_{12})_2Ni$ с хлоридами металлов ($TiCl_4$, $MoCl_5$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $NiCl_2$) или кислотами Бренстеда (CCl_3COOH , CF_3COOH , HCl) вызывают образование полимеров с более чем 80% *цис*-1,4-звеньев [35]. Иодсодержащие сокатализаторы, как и с никелеценом, образуют *транс*-1,4-полибутадиен. Соединения одновалентного никеля — циклооктадиен-1,5-никельбромид и иодид — полимеризуют 1,3-бутадиен без каких-либо сокатализаторов [36].

Первые сообщения о полимеризации бутадиена с помощью π -аллильных комплексов были опубликованы в 1964 г. [37, 38]. В настоящее время наиболее подробно изучены катализаторы на основе димерных π -аллилникельгалогенидов:



Природа ацидолиганда X оказывает определяющее влияние на микроструктуру образующихся полимеров. Бис[π -аллил(π -кротил)-никельниодид] превращает бутадиен в кристаллический *транс*-1,4-полибутадиен [39], в то время как бромсодержащий комплекс вызывает образование до 45% *цис*-1,4-структур. По данным одних исследователей [39—41] бис[π -аллил(π -кротил)никельхлорид] приводит к *цис*-, по данным других — к *транс*-1,4-полибутадиенам [42]. Каталитическая активность бис(π -кротилникельгалогенидов) увеличивается в ряду $Cl < Br < I$.

В качестве растворителей при полимеризации бутадиена под влиянием бис(π -кротилникельгалогенидов) могут быть использованы ароматические (бензол, толуол) или алифатические (гептан)

углеводороды, их галогенпроизводные (хлорбензол, хлористый метилен), а также спирты и эфиры. В бензоле, толуоле, хлорбензоле, гептане и диэтиловом эфире стереоселективность действия бис(π -кротилникельхлорида) одинакова. При полимеризации в растворителях с более высокой диэлектрической постоянной — метиленхлориде и этиловом спирте — в полимерах повышается содержание *транс*-1,4-звеньев. Бис(π -кротилникельйодид) во всех изученных растворителях образует только *транс*-1,4-полибутадиен.

Замена атома галогена бис(π -кротилникельгалогенида) на трифторацетатную группу обменной реакцией комплекса с трифторацетатом натрия в спиртовой среде приводила к продукту с очень низкой каталитической активностью [43]. Однако бис(π -аллилникельтрифторацетат), синтезированный взаимодействием комплексов нульвалентного никеля, например бис(циклооктадиен)никеля с аллиловым эфиром трифторуксусной кислоты, оказался очень эффективным катализатором. Микроструктура полимеров в этом случае зависела от природы применяемого растворителя [44]. В насыщенных углеводородах получались полимеры, содержащие более 95% *цис*-1,4-звеньев, в ароматических — эквибинарный *цис*-1,4-*транс*-1,4-, а в присутствии спиртов — кристаллические *транс*-1,4-полибутадиены.

Изопрен и его гомологи с этильной и изопропильной группами также способны полимеризоваться под влиянием π -аллильных комплексов никеля.

Независимо от природы мостичного галогена бис(π -аллилникельгалогениды) приводят к образованию *транс*-1,4-полиизопрена с небольшой примесью *цис*-1,4- и 3,4-звеньев [45, 46]. Комплекс с трифторацетатной группой дает полиизопрен, в котором 30—55% звеньев имеют *цис*-1,4-структуру [45—47]. В ряду полимеров изопрена, 2-этилбутадиена и 2-изопропилбутадиена, синтезированных под влиянием бис(π -аллилникельгалогенидов), содержание 1,4-структур уменьшается за счет 3,4-звеньев.

Значительный каталитический эффект в реакциях полимеризации диеновых углеводородов достигается при использовании катализаторов, состоящих из π -аллильных комплексов никеля и кислот Льюиса (табл. 5).

Системы, полученные взаимодействием бис(π -кротилникельхлорида) с галогенидами металлов, приводят к *цис*-1,4-полибутадиенам. Кислоты Льюиса изменяют стереоселективность бис(π -кротилникельбромид) и бис(π -кротилникельйодида), направляя процесс полимеризации бутадиена в сторону образования *цис*-1,4-структур. Эта тенденция носит общий характер для всех льюисовских кислот, хотя природа галогена и в этом случае оказывает определенное влияние. Как правило, в присутствии иодсодержащих катализаторов образуются полимеры, имеющие меньшее количество *цис*-1,4-звеньев, чем полимеры, полученные в присутствии хлорсодержащих катализаторов.

Органические акцепторы электронов — π -кислоты [*n*-бензохинон, тетрахлор-*n*-бензохинон (*n*-хлоранил), трихлор- и трифторук-

Таблица 5

Влияние природы катализаторов, состоящих из бис(π -кротилникельгалогенида) и кислоты Льюиса, на процесс полимеризации бутадиена [39, 43, 48]

Катализатор		Температура, °C	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полимере, %		
первый компонент	второй компонент				цис-1,4	транс-1,4	1,2
(C ₄ H ₇ NiCl) ₂	TiCl ₄	20	1	81	92	5	3
	TiBr ₄	20	2	52	89	8	3
	TiI ₄	50	17	60	75	22	3
	VCl ₄	20	0,5	32	91	7	2
	AlCl ₃	30	0,5	70	90	8	2
	MoCl ₅	50	17	82	90	6	4
	WCl ₆	50	15	75	90	7	3
	BCl ₃	30	17	38	88	10	2
(C ₄ H ₇ NiBr) ₂	TiCl ₄	20	0,25	51	89	8	3
	TiBr ₄	30	17	70	87	10	3
	TiI ₄	50	11	70	74	23	3
	AlBr ₃	20	0,5	71	84	13	3
	VCl ₄	30	17	53	89	7	4
	MoCl ₅	30	17	66	95	3	2
	WCl ₆	50	17	90	88	8	4
	TiCl ₄	20	0,5	86	91	6	3
(C ₄ H ₇ NiI) ₂	TiBr ₄	50	25	16	77	20	3
	TiI ₄	50	40	11	64	34	2
	AlBr ₃	20	6	50	74	22	4
	VCl ₄	50	40	56	87	10	3
	SnCl ₄	50	37	15	91	6	3
	MoCl ₅	50	17	70	87	7	6
	TiCl ₄	30	2,5	20	79	19	2
	TiCl ₄	50	18	18	87	9	4
(C ₄ H ₇ NiCNS) ₂	TiCl ₄	50	18	90	91	6	3
(C ₄ H ₇ NiOOCCH ₃) ₂	TiCl ₄	50	18	75	91	6	3

сусная кислоты], образующие с π -аллилникельгалогенидами комплексы с переносом заряда (КПЗ), — также способствуют резкому увеличению каталитической активности. Состав, структура и эффективность действия КПЗ определяется в первую очередь электроноакцепторной способностью π -кислоты, мерой которой служит потенциал полуволны ($E_{1/2}$) присоединения электрона. В ряду n -бензохинон, дихлор- n -бензохинон, n -хлоранил увеличение $E_{1/2}$ симбатно увеличению каталитической активности продуктов взаимодействия с π -кротилникельхлоридом в процессе полимеризации бутадиена [32].

В присутствии катализатора, состоящего из бис(1,3-диметилаллилникельхлорида) и n -хлоранила, получают высокомолекулярные полибутадиены, содержащие до 98% *цис*-1,4-звеньев. Эти полимеры характеризуются высокими физико-механическими показателями и хорошими технологическими свойствами. Их синтез разработан в СССР и запатентован во многих странах.

Полимо π -аллилникельгалогенидов в качестве катализаторов полимеризации 1,3-диеновых углеводородов могут быть использованы π -аллильные комплексы и других переходных металлов. «Чистые» π -аллильные комплексы родия образуют *транс*-1,4-полибутадиен, а комплексы ниобия, титана и хрома — полибутадиен с высоким содержанием 1,2-звеньев [32, 49, 50]. Бис(π -аллил)кобальтгалогениды и трис(π -аллил)урангалогениды дают *цис*-1,4-полибутадиены [49, 51]. Бис(π -аллил)никель в присутствии бис(π -аллил)никельхлорида превращает бутадиен в циклические олигомеры с молекулярной массой 500—600 [52].

В принципе на одном и том же переходном металле, изменяя природу лигандов, можно получить различные полибутадиены. Так, добавление к трис(π -кротил)хрому, вызывающему образование 1,2-полибутадиена, избыточных количеств кислот Бренстеда (HCl , CCl_3COOH и др.) позволяет получать *цис*-1,4-полимеры [32]. При окислении $(\text{C}_4\text{H}_7)_3\text{Cr}$ кислородом образуется катализатор синтеза *транс*-1,4-полибутадиенов.

«Чистые» π -аллильные комплексы переходных металлов полимеризуют также изопрен [46] (табл. 6).

Увеличение электронного дефицита на атоме металла благоприятствует, как правило, повышению доли 1,4-структур. Из табл. 6 следует, что в присутствии аллилгалогенидных комплексов получают полимеры с большим содержанием 1,4-звеньев, чем в присутствии «чистых» комплексов того же переходного металла. В полиизопренах, образующихся в присутствии продуктов реакции соединений кобальта, молибдена, никеля, хрома и циркония с галогенидами или алкилгалогенидами алюминия или титана, содержание 1,4-структур увеличивается с повышением электроноакцепторной способности сокатализатора и мольного отношения сокатализатора к металлу.

Таблица 6

Влияние природы металла и лигандов в π -аллильных комплексах на стереоселективность и активность катализатора при полимеризации изопрена

π -аллильный комплекс	Время полимеризации при 50 °C, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полимере, %			
			1,4	<i>цис</i> -1,4	3,4	1,2
$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$	90	24	60	—	34	6
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$	16	85	27	—	55	18
$(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo}$	90	7	47	—	37	16
$(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{W}$	110	5	83	0	12	5
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Co}$	16	16	13	—	49	38
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$	40	32	75	0	20	5
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{ZrI}$	16	34	77	0	20	3
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{ZrI}_2$	16	55	90	0	10	0
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{CrCl}_2)_2$	60	50	57	—	26	17
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrI}]_2$	60	38	50	—	35	15
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{CrI}_2)_2$	60	72	72	0	19	9

Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, путем подбора соответствующих катализаторов можно синтезировать полидиены с любой микроструктурой. В первую очередь, микроструктура полимеров определяется природой переходного металла катализатора. Как правило, соединения металлов VIII группы (кобальта, никеля, родия, железа), а также титана и ванадия являются более подходящими для синтеза 1,4-полибутадиенов; комплексы металлов V и VI групп (хрома, молибдена, вольфрама, ниобия) и палладия дают полимеры с боковыми винильными звеньями. В то же время стереоселективность катализаторов может быть существенно изменена путем введения в состав каталитических комплексов различных лигандов.

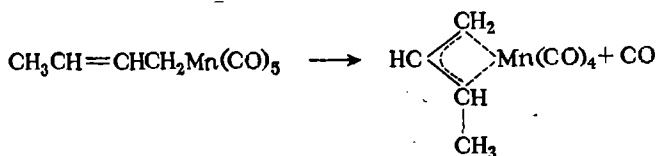
Несмотря на установленные общие закономерности ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов подбор катализаторов носит часто эмпирический характер. Это обусловлено, в первую очередь, отсутствием четких сведений о механизме реакций, лежащих в основе процессов стереорегулирования. Общепринято, что ионно-координационная полимеризация протекает через стадии координации мономера на активном центре и его внедрения по связи металл — углерод.

При координации 1,3-диена с атомом переходного металла образуются π -комплексы, в которых углеводород использует для связи свои π -орбитали. Перекрывание заполненных π -орбиталей диолефина и вакантных d -орбиталей металла приводит к образованию донорно-акцепторной σ -связи (мономер выступает в роли донора, а металл — акцептора электронов). При наличии у металла электронов на других d -орбиталях может происходить образование π -связи за счет их перекрывания с разрыхляющими или антисвязывающими π^* -орбиталями непредельного соединения. При этом образуется донорно-дативная связь, в которой металл выступает уже в роли донора, а мономер — акцептора электронов.

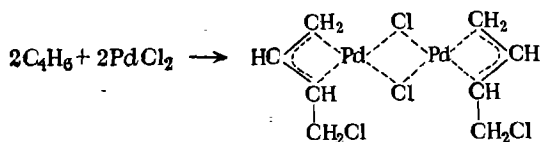
Участие связывающих π - и разрыхляющих π^* -орбиталей мономера в образовании как σ -, так и π -связей с металлом ослабляет двойную связь олефина. Квантово-химические расчеты, проведенные Косси [53], показали, что координация мономера с металлом может ослаблять также находящуюся в *цис*-положении связь металл — углерод. Подобные изменения в π -комплексе подготавливают молекулу ненасыщенного соединения к реакции присоединения по связи металл — углерод. Превращение π -комплекса в металлорганическое соединение является вероятной стадией многих каталитических превращений ненасыщенных соединений. Многократное повторение актов координации и внедрения обеспечивает рост полимерной цепи.

Исходные компоненты каталитических систем не всегда содержат металл-углеродные связи. Эти связи могут возникать в процессах взаимодействия катализатора с мономером, в частности при внедрении последнего по связи металл — лиганд или окислительного присоединения к переходному металлу.

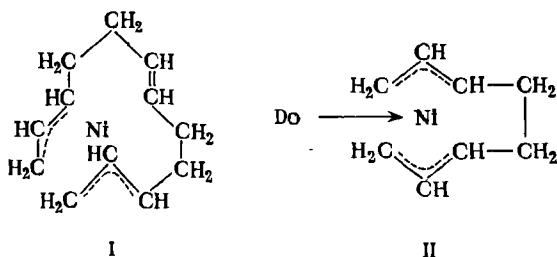
Известно, что диеновые углеводороды способны присоединяться по связям металл — галоген и металл — водород [54—57]. Образующиеся на первых стадиях реакций с гидридами σ -аллильные комплексы могут переходить в π -аллильные [56]:



Примером присоединения диена по связи металл — галоген может служить реакция взаимодействия хлорида палладия с бутадиеном [58]:



Роль окислительного присоединения непредельного углеводорода к переходному металлу на стадиях образования каталитических центров иллюстрируется реакциями циклоолигомеризации бутадиена соединениями $\text{Ni}(0)$. При обработке циклододекатриен-никеля, бис(циклооктадиен)никеля бутадиеном в определенных условиях могут быть выделены π -аллильные металлоорганические соединения I и II, способные, в зависимости от природы лигандов у атома металла, генерировать циклододекатриен или циклооктадиен [59]:



Промежуточные комплексы, аналогичные комплексу I, обнаружены также при линейной олигомеризации и полимеризации бутадиена под влиянием комплексов палладия [49] и рутения [60].

Аналогичным образом происходит формирование упомянутых выше макроциклических полиенов из бутадиена [52] (схема 1).

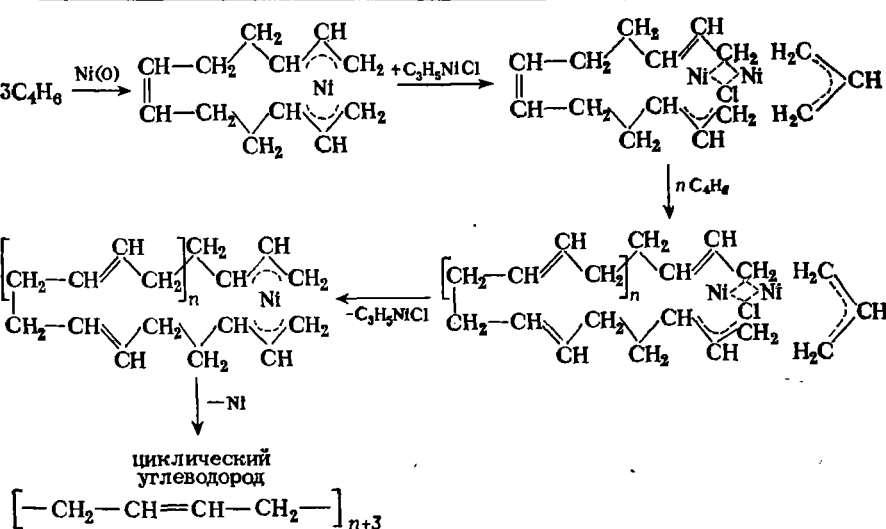
Образование металл-углеродных связей и реакции роста полимерной цепи при полимеризации диенов в ароматических углеводородах под влиянием систем на основе карбониллов металлов или галогенидов переходных металлов в сочетании с кислотами Льюиса

может осуществляться аналогичным путем. Эти катализаторы по своей структуре являются ареновыми комплексами [27].

Любой акт присоединения сопряженного диолефина к переходному металлу (внедрение по связи металл — углерод или металл — лиганд, окислительное присоединение диена) должен приводить к возникновению аллильных комплексов σ - или π -типа. σ -Аллильные комплексы переходных металлов способны переходить в термодинамически более выгодные π -аллильные комплексы. В связи с этим изучение механизма стереорегулирования в процессах полимеризации диенов под влиянием аллильных комплексов особенно интересно, так как эти системы могут рассматриваться как модели активных центров.

В образовании связи π -аллильных лигандов с металлом принимают участие молекулярные орбитали, охватывающие три атома углерода. Донорно-акцепторная связь образуется за счет взаимодействия электронов аллильного лиганда с вакантными гибридными dsp -орбиталями металла, в то время как донорно-дативная связь возникает за счет вакантной разрыхляющей молекулярной орбитали аллильной группы и пар электронов, находящихся на d_{yz} -орбитали (или комбинации $d_{yz} - p_y$) металла. Перекрывание орбиталей, как правило, невелико и дативная связь в π -аллильных комплексах, хотя и способствует стабилизации, но не определяет ее [61]. В присутствии лигандов типа $P(C_6H_5)_3$, галогенов и некоторых других стабильность π -аллильных комплексов возрастает, что объясняется низким энергетическим уровнем разрыхляющих орбиталей этих лигандов, которые принимают участие в образовании дативных связей. Стабильность комплексов π -аллильного типа

Схема 1. Образование макроциклов

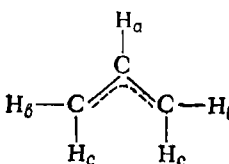


также зависит от природы аллильного лиганда. Введение донорных заместителей к центральному аллильному углероду способствует упрочнению связи π -аллильный лиганд—металл [62].

Рентгеноструктурные исследования π -аллильных комплексов переходных металлов [63] свидетельствуют об sp^2 -гибридизации углеродных атомов. Так, π -аллилпалладийхлорид — это димерная молекула, имеющая плоскость симметрии. Каждый атом палладия связан с одной аллильной группой, в которой связи C—C идентичны и угол C—C—C равен $128,5^\circ$, что свидетельствует также о том, что эта группа действует как бидентатный лиганд. Плоскость, проходящая через три атома углерода аллильной группы, пересекает плоскость, в которой лежат атомы палладия и хлора $(PdCl)_2$, под углом около 110° . Атомы водорода приблизительно копланарны атомам углерода.

В растворах π -аллильные комплексы могут несколько изменять свою структуру. Об этом свидетельствует появление дипольных моментов у симметричных димерных комплексов, что может быть объяснено перегибанием молекул по оси, проходящей через мостиковые атомы галогена, или вследствие слабого комплексообразования с бензолом.

Наиболее плодотворным методом для изучения структуры аллильных соединений оказался метод ЯМР, и в первую очередь протонного магнитного резонанса [64, 65]. Спектры симметричных комплексов с незамещенными C_3H_5 -лигандами относятся к AK_2X_2 -спиновой системе, т. е. дают три сигнала с соотношением интенсивностей 1:2:2. Эти данные свидетельствуют о том, что металл располагается симметрично относительно концевых атомов углерода и о равноценности обеих C—C-связей:

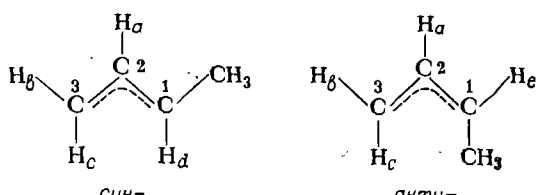


Протон H_a , связанный с центральным углеродным атомом, во всех случаях оказывается наименее экранированным. Его сигнал представляет собой сложный симметричный мультиплет, обусловленный расщеплением на двух парах концевых протонов. Два других сигнала принадлежат *син*-протонам H_b и *анти*-протонам H_c , каждый из них представляет собой дублет, вызванный расщеплением на центральном протоне. Различие в величинах констант спин-спинового взаимодействия $J_{ab} = 6-8$ Гц и $J_{ac} = 10-15$ Гц позволяет делать однозначное отнесение сигналов при интерпретации спектров ЯМР. *син*-Протоны H_b всегда менее экранированы, чем *анти*-протоны H_c , и поэтому дают сигнал в более слабом поле.

Спектр ЯМР π -аллильного комплекса еще более упрощается при симметричном замещении в лиганде, например замещении центрального протона H_a на алкильную группу. В этом случае

протоны H_b и H_c появляются в спектре в виде синглетов, что обусловлено отсутствием партнера для спин-спинового взаимодействия. Константа спин-спинового взаимодействия J_{bc} , как и в незамещенных π -аллильных комплексах, близка к нулю, что соответствует углу H_b-C-H_c , равному 125° .

При введении заместителя к одному из крайних атомов углерода π -аллильный комплекс утрачивает плоскость симметрии, проходящую через металл и центральный атом углерода. В результате этого «плечи» π -аллильного лиганда становятся неравноценными и спектр ЯМР приобретает более сложный вид. Мы ограничимся рассмотрением только 1-метил- π -аллильных (π -кротильных) комплексов, которые в зависимости от положения метильной группы по отношению к водороду H_a , существуют в виде двух изомеров — *син*- и *анти*-:

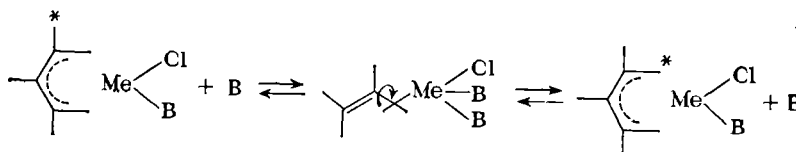


В спектрах ^1H ЯМР комплексов с такими лигандами наблюдается пять пиков с соотношением интенсивностей $1:1:1:1:3$. Протоны H_b и H_c появляются в спектре в виде дублетов, расщепляясь на ядре протона H_a с константами $J_{ab} = 6-7$ Гц и $J_{ac} = 10-14$ Гц соответственно. Также дублетом с константой $J_{d(e)-CH_3} = 6-7$ Гц является резонанс метильной группы. Протоны H_a и H_e дают мультиплеты. Наиболее существенной разницей в спектрах ^1H ЯМР *син*- и *анти*-комплексов является положение сигналов протонов H_d и H_e , а также величина константы спин-спинового взаимодействия последних с протоном H_a . Существование того или иного изомера зависит от природы лигандов, входящих во внутреннюю координационную среду центрального атома, условий реакции и т. д. В бис(π -кротилникельгалогенидах) π -кротильный лиганд находится в *син*-конфигурации [40].

Изучение ^{13}C ЯМР спектров бис(π -кротилникельгалогенидов) показало, что электронная плотность неравномерно распределена между тремя атомами углерода π -аллильной группировки и уменьшается в ряду $C_3 > C_1 > C_2$ [66]. Экранирование концевых атомов углерода C_1 и C_3 увеличивается в ряду *транс*-лигандов $I < Br < Cl$, что хорошо коррелируется с большей лабильностью π -аллильного лиганда в иодсодержащем комплексе по сравнению с хлорсодержащим. Близкие значения констант спин-спинового взаимодействия ^1H - ^{13}C атомов углерода C_1 , C_2 и C_3 в пределах 159—165 Гц является прямым экспериментальным доказательством sp^2 -гибридизации аллильных атомов углерода.

В присутствии оснований вид спектров резко изменяется. В случае незамещенного π -аллильного лиганда это превращение

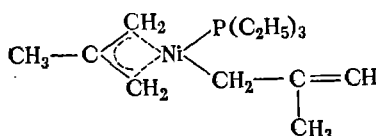
может измениться в спиновой системе аллильной части спектра из AK_2X_2 в AX_4 , т. е. происходит выравнивание экранирования *син*- и *анти*-протонов. Наиболее наглядными примерами таких систем являются димерные молекулы π -аллилпалладийхлорида в присутствии PR_3 , AsR_3 или диметилсульфоксида [65]. Подобные изменения обусловлены быстрыми обменными процессами, для которых в настоящее время предложено много различных схем. По-видимому, наиболее удачной представляется схема с короткоживущим σ -аллильным комплексом:



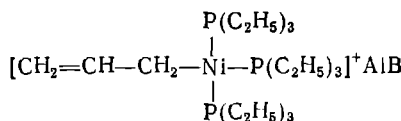
Me — металл, B — основание.

Кроме того, существует точка зрения о том, что обмен *син*- и *анти*-протонов происходит путем вращения вокруг $C \equiv C$ -аллильной связи. По существу, приведенная схема выражает $\pi \rightarrow \sigma$ -превращение молекулы с сохранением координационного числа переходного металла и представляет собой процесс, обратный превращению σ -аллильных производных в π -аллильные:

В связи с этим можно было бы ожидать, что соединения никеля $C_3H_5NiClB_2$, где $B = P(OC_6H_5)_3$ и $P(C_6H_5)_3$, выделенные в чистом виде, будут σ -комплексами. Однако их спектры соответствовали спиновой системе AK_2X_2 , что свидетельствовало о пятикоординационной природе комплексов. Лишь в случае $B = P(C_2H_5)_3$ происходило превращение $AK_2X_2 \rightarrow AX_4$ [67], при котором становились неразличимыми *син*- и *анти*-протоны. Более характерны подобные переходы для «чистых» π -аллильных комплексов никеля. Например, в присутствии небольших количеств аммиака или пиридина спектр бис(π -аллил)никеля имеет только два сигнала с соотношением интенсивностей 1:4 (AX_4) [68]. Полный $\pi \rightarrow \sigma$ -переход одного из аллильных лигандов наблюдался при взаимодействии бис(π -металлил)никеля с триэтилфосфином [49]:



Для π -аллилникельгалогенидов $\pi \rightarrow \sigma$ -изомеризация аллильного лиганда происходит только под влиянием трех молекул сильноосновного триэтилфосфина в присутствии бромистого алюминия:



Неравномерное распределение электронной плотности между концевыми C_1 и C_3 атомами углерода в π -кrotильных комплексах сказывается на характере их взаимодействия с реагентами.

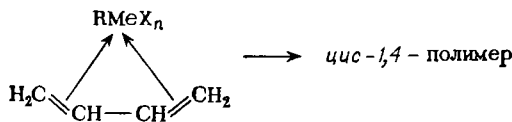
Как правило, атака π -аллильного лиганда комплексов никеля и палладия окисью углерода, ртутью, нонакарбонилем железа осуществляется со стороны незамещенного наиболее экранированного атома углерода (C_3) π -кrotильной группы.

Взаимодействие бис(π -кrotилникельхлорида) и аналогичного иодного комплекса с метил- и этилиодидом в полярных растворителях приводит к линейным олефинам *транс*-2-пентену и *транс*-2-гексену, что возможно только в случае присоединения алкильного радикала к метиленовому атому углерода π -кrotильного лиганда [69]. Продуктом реакции $(C_4H_7NiX)_2$ с иодистым аллилом также является линейный диолефин 1,5-гептадиен. В продуктах этих реакций сохраняется геометрическая конфигурация кrotильной группы исходного комплекса. Во всех случаях *син*- C_4H_7 -лиганд давал углеводороды с *транс*- $CH=CH$ -связью. Гидрирование бис(*син*- π -кrotилникельгалогенидов) приводило также к образованию *транс*-2-бутена [70].

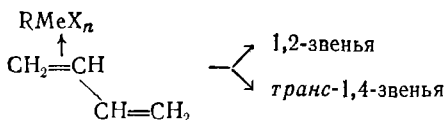
В процессах полимеризации диолефинов под влиянием π -кrotильных комплексов $(C_4H_7NiX)_2$, как уже отмечалось выше, образуются продукты линейной структуры: *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полидиены.

Для установления механизма ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов в первую очередь следует ответить на вопрос, какими факторами обусловлено формирование тех или иных структур полимерной цепи. В настоящее время к рассмотрению этой проблемы подходят с двух основных позиций.

Согласно первой матричное действие катализаторов проявляется на стадии координации мономера [40, 41]. В соответствии с этими представлениями *цис*-1,4-структуры полимерной цепи могут образовываться только в случае бидентатной координации диолефина на активном центре:



Если же 1,3-диен координируется одной двойной связью, то должны получаться полимеры, содержащие 1,2- или *транс*-1,4-звенья:



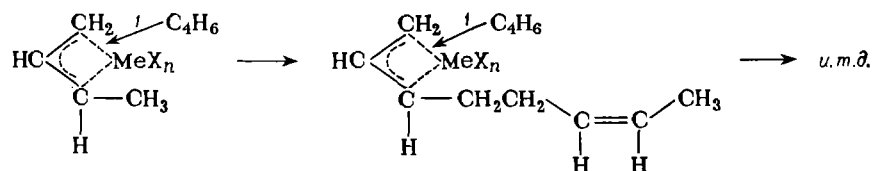
Согласно другой точке зрения, стереоселективность действия катализатора определяется структурой растущего концевой звена,

закрепленного на активном центре в виде π -аллильного комплекса [48, 71]. Рассмотрим это положение.

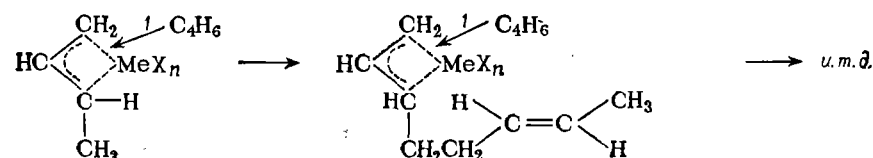
Координированная молекула мономера (1,3-бутадиена) может внедряться по π -аллильной связи двумя путями:

1. По связи $\text{CH}_2\text{---Me}$ (направление 1).

В этом случае все звенья полимерной цепи будут иметь *цис*-1,4- или *транс*-1,4-структуру. Если π -кrotильный лиганд комплекса имеет *анти*-конфигурацию, то при внедрении мономера по π -аллильной связи со стороны метиленовой группы он будет давать *цис*-1,4-звено:



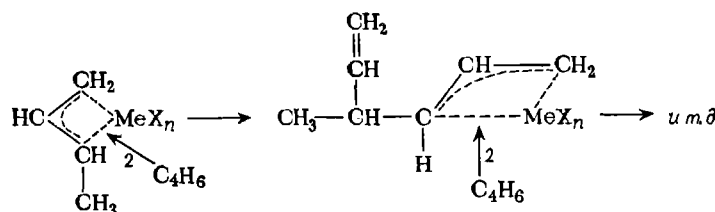
В присутствии же комплекса с *син*-конфигурацией π -кrotильного лиганда должны образоваться макромолекулы, содержащие *транс*-1,4-звенья:



2. По связи CH---Me (направление 2)

Вхождение мономера в полимерную цепь осуществляется со стороны заместителя у одного из крайних атомов углерода π -аллильной группы.

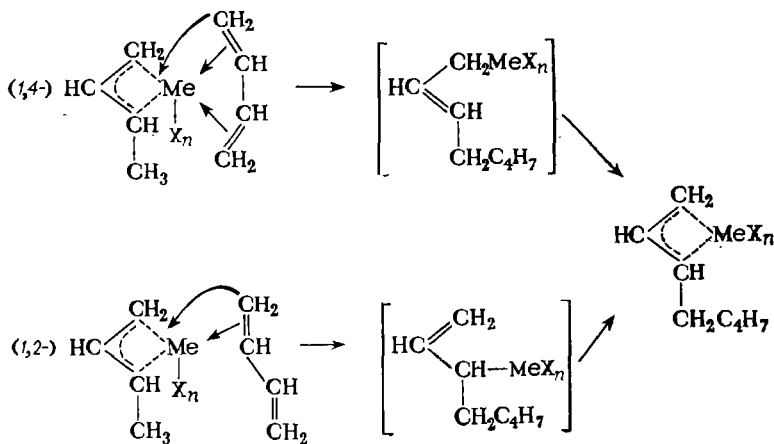
В полимерной цепи возникают 1,2-звенья:



Внедрение мономера по направлению 2 в процессе полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля практически не реализуется, так как образующиеся полимеры содержат не более 4% 1,2-звеньев.

При таком механизме формирования звеньев полимерной цепи становится несущественным характер координации моно-

мера на переходном металле (одной или двумя двойными связями), так как в любом случае, независимо от того, внедряется ли бутadiен с участием 1,2- или 1,4-атомов углерода, должен получаться один и тот же π -аллильный комплекс:



Характер координации мономера не определяет также и геометрическую конфигурацию органического лиганда π -аллильного комплекса, образующегося после внедрения диена [72]. Эта точка

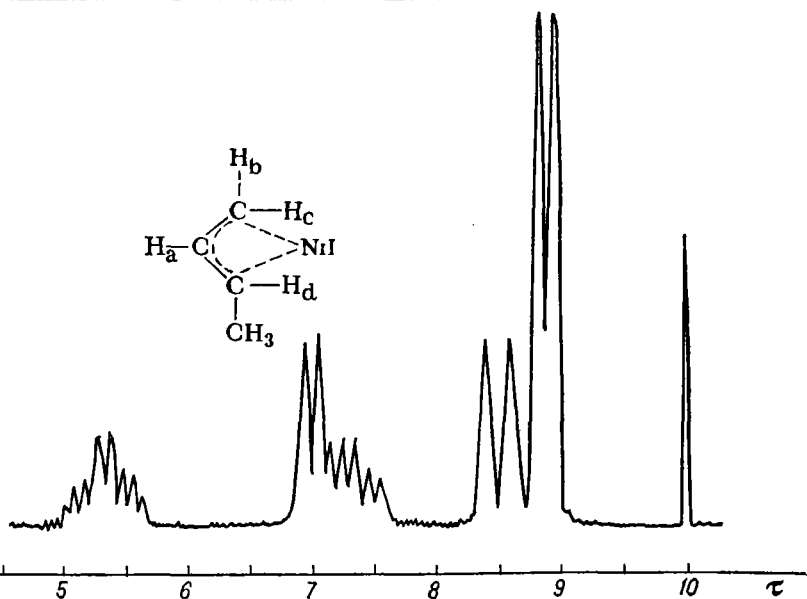


Рис. 1
 ^1H ЯМР-спектр бис(π -кротилникельодида).

рения подтверждается, например, данными по протонированию *цис*-бутадиенжелезотрикарбонила и *цис*-пиперилежелезотрикарбонила, при котором в некоторых случаях получаются π -аллильные комплексы с кротильным и 1,3-диметиаллильным лигандами в *син*-конфигурациях [64].

Важные выводы о механизме полимеризации 1,3-диенов под влиянием π -аллильных систем были сделаны с помощью метода протонного магнитного резонанса [73, 74]. Особенно детальному исследованию подверглись системы бис(π -кротилникельиодид) — диеновые углеводороды. Спектр ЯМР бис(π -кротилникельиодида) (рис. 1) состоит из пяти сигналов: дублетов от протонов H_b и H_c при τ 7,01 и 8,50 с константами спин-спинового взаимодействия $J_{ab} = 7$ Гц и $J_{ac} = 14$ Гц, дублета метильных протонов при τ 8,86 ($J_{d-CH_3} = 6$ Гц) и двух мультиплетов от протонов H_a ($\tau = 5,32$) и H_d ($\tau = 7,30$).

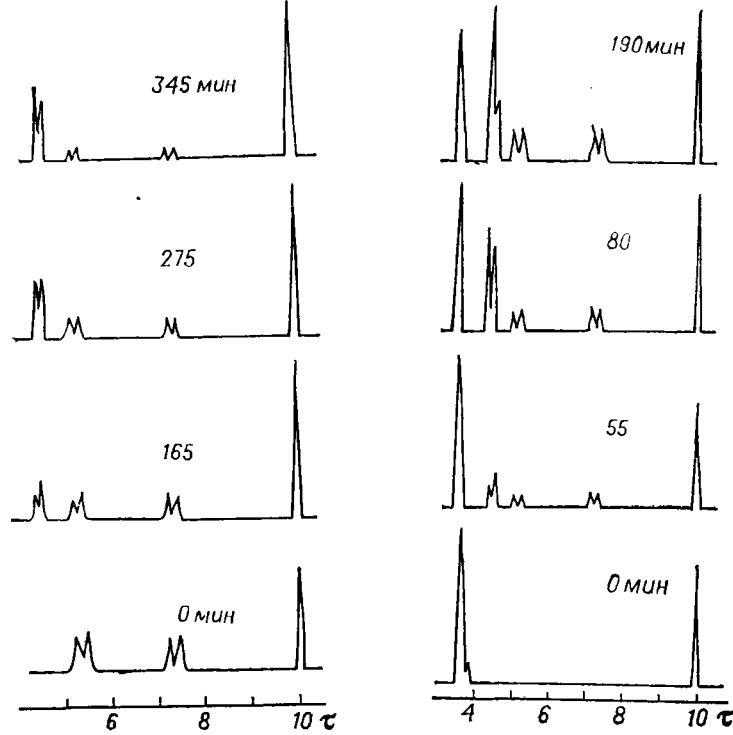


Рис. 2

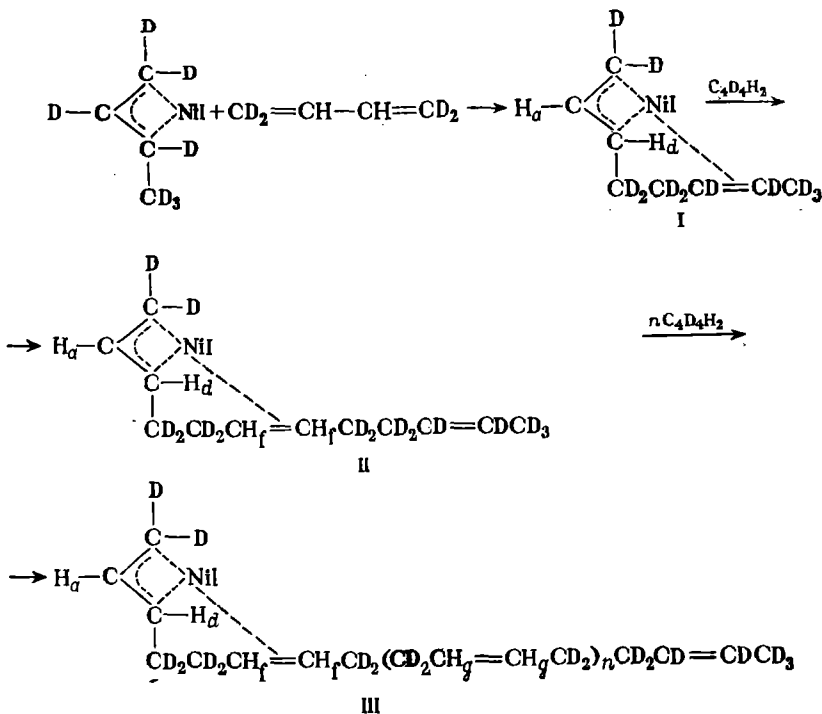
ПМР-спектры реакционной смеси $C_4D_5H_2NiI$ и C_4D_6 во времени: Начальные концентрации: $C_4D_5H_2NiI$ 0,45 моль/л; C_4D_6 1,65 моль/л.

Рис. 3

ПМР-спектры реакционной смеси C_4D_7NiI и $C_4D_4H_2$ во времени: Начальные концентрации: C_4D_7NiI 0,36 моль/л; $C_4D_4H_2$ 3,76 моль/л.

Замещение протонов метиленовой и метильной групп на дейтерий приводит к упрощению спектра. В этом случае наблюдаются только резонансы от протонов H_a и H_d при τ 5,33 и 7,34 соответственно, которые имеют вид дублета с константой спин-спинового взаимодействия $J_{ad} = 13$ Гц, свидетельствующей о *син*-конфигурации π -кротильного лиганда в $(C_4H_7NiI)_2$ [75]. Введение в раствор $(C_4H_7NiI)_2$ или $(C_4D_5H_2NiI)_2$ полностью дейтерированного бутадиена вызывает постепенное ослабление сигналов π -кротильного лиганда и появление резонансов не связанной с металлом кротильной группы. Для системы $(C_4D_5H_2NiI)_2 + C_4D_6$ (рис. 2) метиновым протонам такой кротильной группы соответствуют сигналы при τ 4,5—4,6. Полное исчезновение резонансов исходного комплекса свидетельствует о том, что постепенно все его молекулы вовлекаются в реакцию с бутадиеном.

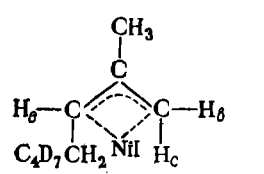
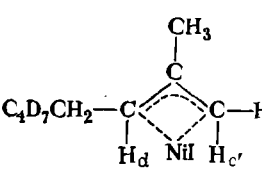
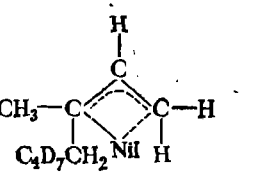
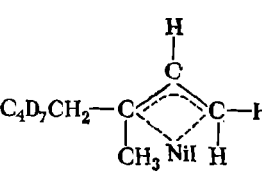
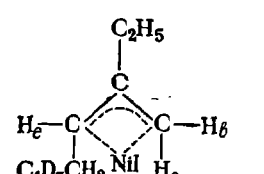
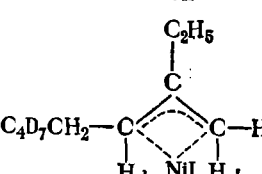
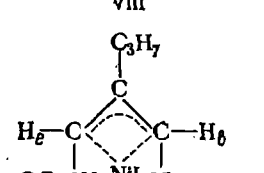
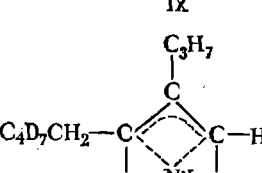
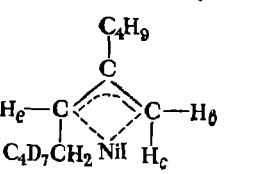
Исследование спектров ЯМР реакционной смеси, состоящей из полностью дейтерированного бис(π -кротил- D_7 -никельиодида) и 1,1,4,4-тетрадейтеробутадиена показало, что в результате внедрения одной молекулы $C_4D_4H_2$ между пердейтерокротильной группой и никелем образуется комплекс I, которому в спектре, изображенном на рис. 3, соответствуют два дублета при τ 5,23 (H_a) и 7,29 (H_d) с константой спин-спинового взаимодействия $J_{ad} = 13$ Гц:

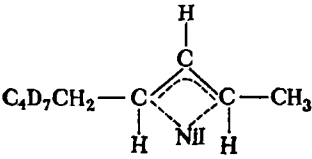
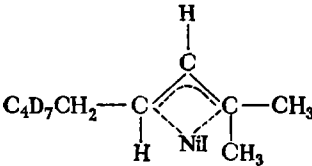


Внедрение следующей молекулы диена, не изменяя интенсивности резонансов H_a и H_d , приводит к появлению сигнала при τ 4,60, соответствующего метиновым протонам $CD_2CH_f=CH_fCD_2$ звена, соседнего с π -аллильной группировкой (комплекс II). Дальнейшее перемещение этого звена от металла в результате внедрения

Таблица 7

Структура аддуктов 1:1 (C_4D_7NiII)₂ с 1,3-диенами [62, 76, 77]

Диен	Структура аддуктов
Изопрен	 IV  V
2-Этилбутадие	 VI  VII
2-Изопропилбутадие	 VIII  IX
2-трет-Бутилбутадие	 X  XI
	 XII

Диен	Структура аддуктов
Пиперилен	 XIII
4-Метилпентадиен	 XIV

следующей молекулы диена приводит к сдвигу последнего резонанса на $0,1 \text{ млн}^{-1}$ в сторону слабого поля.

Экспериментальные результаты, полученные при изучении этой реакции, являются прямым доказательством того, что растущая полимерная цепь образует с переходным металлом π -аллильный комплекс. Постоянство константы спин-спинового взаимодействия $J_{ad} = 13 \text{ Гц}$ свидетельствует о сохранении на протяжении всего процесса полимеризации *син*-конфигурации концевое звено растущей полимерной цепи, что хорошо соответствует *транс*-1,4-структуре звеньев образующихся полибутадиенов.

π -Аллильная структура активных центров была установлена также и для аддуктов π -кротилникельгалогенидов с другими сопряженными диенами: изопреном, 2-этил-, 2-изопропил-, 2-*трет*-бутилбутадиенами, *цис*- и *транс*-пипериленом, 2,3-диметилбутадиеном, 4-метилпентадиеном [62, 76, 77].

Присоединение π -кротил- D_7 -никельиодида к 2-алкилбутадиенам теоретически может приводить к образованию четырех типов π -аллильных аддуктов IV—VII (для изопрена) (табл. 7).

При взаимодействии π -кротилникельиодида с изопреном в спектре ЯМР реакционной смеси наблюдается исчезновение сигналов π -кротильного лиганда (дублетов от протонов H_b , H_c и метильной группы, мультиплетов от протонов H_a и H_d) и появление новых резонансов, которые свидетельствуют о существовании в растворе всех четырех изомерных комплексов. Сопоставление интенсивностей протонов H_b и H_b' комплексов IV и V с интенсивностью сигналов протонов *син*- и *анти*-метильных групп комплексов VI и VII показывает, что доля реакций, приводящих к 1,2-дизамещенным комплексам, составляет около 90%. Такая структура

аллильного лиганда полностью соответствует микроструктуре полимеров изопрена и его этильного и изопропильного гомологов, полученных под влиянием π -аллильных комплексов никеля как результат внедрения молекул диена по связи между атомом никеля и метиленовым (1,4-звенья) или метиновым (3,4-звенья) атомами углерода 1,2-дизамещенного π -аллильного лиганда. Относительное содержание *син*- и *анти*-изомеров 1,2-дизамещенных π -аллильных аддуктов бис(π -пердейтерокротилникельиодида) с 2-алкилбутadiенами зависит от природы заместителя у центрального углеродного атома π -аллильного лиганда и изменяется на протяжении всего процесса взаимодействия, стремясь в зависимости от температуры и времени к некоторому пределу.

Практически сразу же после контакта при 16 °C бензольного раствора $(C_4D_7NiI)_2$ с изопреном в спектре ПМР смеси (рис. 4) возникают два равных по интенсивности сигнала от протонов H_b и H_c *анти*-комплекса IV: синглет при τ 6,55 и уширенный резонанс при τ 5,9. Через некоторый промежуток времени образуется *син*-изомер V, о чем свидетельствуют сигналы протонов H_b' (синглет

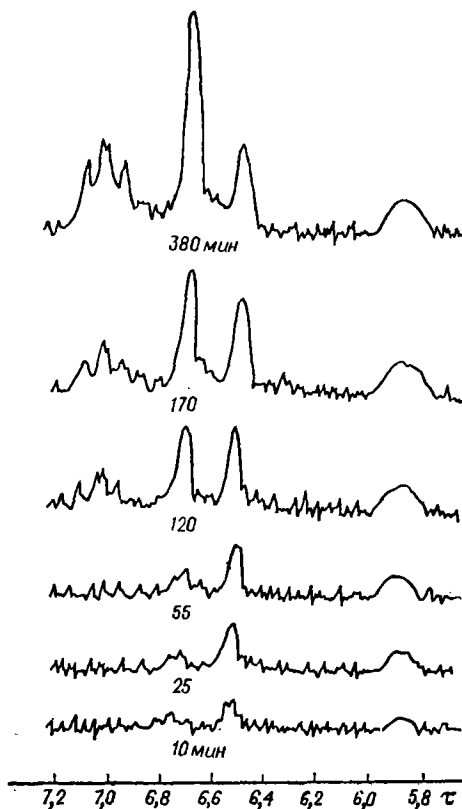


Рис. 4

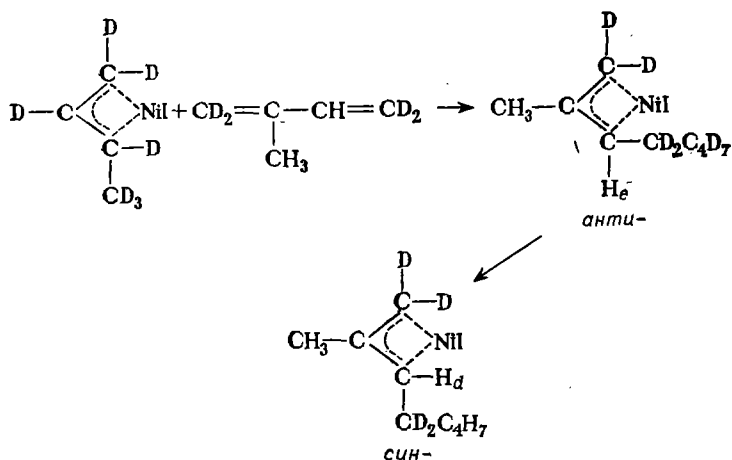
ПМР спектр (90 Мгц) реакционной смеси $(C_4D_7NiI)_2$ и изопрена во времени.

Температура 16 °C; начальные концентрации: C_4D_7NiI 0,49 моль/л, изопрена 2,0 моль/л.

при τ 6,73) и H_d (дублет дублетов при τ 7,04). Резонансы от последних двух протонов по своей интенсивности довольно быстро начинают превосходить резонансы от протонов H_b и H_e комплекса IV. Кинетические кривые накопления *син*- и *анти*-аддуктов, построенные в координатах удельная интенсивность сигналов H_b и H_b' — время (рис. 5, кривые 1 и 1'), показывают, что в начальный момент реакции *анти*-комплекс IV образуется с более высокой скоростью, чем *син*-комплекс V. Форма кривой 1 с перегибом и S-образный характер кривой 1' указывают на то, что *син*-комплекс образуется в результате изомеризации *анти*-комплекса. Концентрация комплекса V в конце реакции становится доминирующей. Примерно через 7 ч в реакционной смеси присутствует только 30% комплекса IV от общего количества 1,2-дизамещенных аддуктов. Повышение температуры увеличивает не столько скорость присоединения $(C_4D_7NiI)_2$ к изопрену, сколько скорость *анти*-*син*-изомеризации. При 26 и 36°C концентрация *анти*-комплекса в реакционной смеси за время реакции 5—6 ч падала до 15 и 10% соответственно (см. рис. 5, кривые 2, 3).

Приведенная выше интерпретация спектров ЯМР аддуктов $(C_4D_7NiI)_2$ с изопреном основана на том, что *син*-протоны метиленовой группы двух геометрических изомеров IV и V имеют небольшое различие в химических сдвигах. Однако наиболее существенная разница между этими двумя комплексами состоит в положении метиновых протонов (H_e в комплексе IV и H_d в комплексе V). Изучение взаимодействия $(C_4D_7NiI)_2$ с 1,1,4,4-тетрадейтероизопреном ($CD_2=C-CH=CD_2$) позволило более четко и наглядно

продемонстрировать последовательность процесса образования π -аллильных аддуктов:



В данном случае, ввиду отсутствия спин-спинового взаимодействия, сигналы от метиновых протонов H_e и H_d появляются в

спектре в виде синглетов (рис. 6), положение которых однозначно свидетельствует об их *анти*- или *син*-расположении. *Анти*-комплекс, появляющийся в спектре в первую очередь, характеризуется сигналом от протона H_e при τ 5,9, в то время как *син*-комплексу отвечает синглетный резонанс от протона H_d при τ 7,04.

Установленная для реакций изопрена закономерность в более яркой форме проявляется в процессах с участием 2-этил- и 2-изопропилбутадиенов. Как и для аддуктов $(C_4D_7NiI)_2$ с изопреном, *анти*- и *син*-1,2-дизамещенные аддукты с его гомологами характеризуются на основании небольшой разницы химических сдвигов протонов H_b и $H_{b'}$ (комплексы VIII—XI в табл. 7). Образование *анти*-комплексов начинается немедленно после смешения реагентов (рис. 7). *Син*-Аддукты в ощутимых концентрациях появляются при прочих равных условиях через более длительные промежутки времени, чем при реакциях с изопреном. Об их присутствии свидетельствуют сигналы от протонов $H_{b'}$ комплексов IX и XI, расположенные в более сильном поле при τ 6,71 и 6,67, для этильного и изопропильного аддуктов соответственно (см. рис. 7). Как видно из рисунка, процессы *анти-син*-изомеризации в этих случаях протекают с меньшими скоростями, и в реакционной системе длительное время присутствуют комплексы *анти*-структуры.

При взаимодействии $(C_4D_7NiI)_2$ с 2-трет-бутилбутадиеном в спектре ПМР очень быстро появляются синглет при τ 6,4 и уширенный резонанс при τ 5,8, которые свидетельствуют об *анти*-конфигурации аддукта, так как эти сигналы могут быть отнесены только к протонам H_b и H_e комплекса XII (см. табл. 7). Длительное нагревание реакционной смеси не изменяло конфигурацию π -аллильного комплекса.

Таким образом, присоединение бис(π -кротилникельиодида) к 2-алкилбутадиенам является реакцией образования *анти*-изомеров 1,2-дизамещенных π -аллильных комплексов, которые затем изомеризуются в термодинамически более стабильные *син*-изомеры. Возникновение менее стабильных *анти*-комплексов, по-видимому, следует рассматривать как общее правило, которому подчиняются реакции присоединения органических производных или гидридов переходных металлов к 1,3-диенам, если они приводят к π -аллильной структуре аддуктов. Появление *анти*-комплексов на ранних

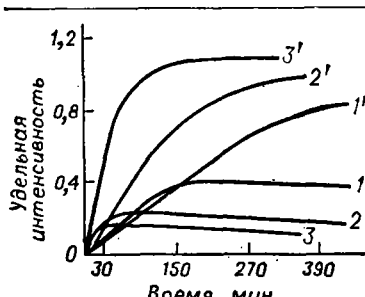


Рис. 5

Кинетические кривые накопления 1:1 аддуктов IV (1, 2, 3) и V (1', 2', 3') при разных температурах:
1, 1' — 16 °C; 2, 2' — 26 °C; 3, 3' — 35 °C.
Начальные концентрации: C_4D_7NiI 0,49 моль/л; изопрена 2,0 моль/л.

стадиях взаимодействия наблюдалось для реакций соединений никеля [78], кобальта [79], платины [80] и палладия [81] с 1,3-диенами и олефинами.

Порядок присоединения π -аллильных комплексов никеля к 1,3-диенам, по-видимому, обусловлен природой образующихся промежуточных комплексов. На первый взгляд, появление *анти*-изомеров может быть связано с бидентатной координацией 1,3-диена в переходном состоянии. Однако практика показывает, что *анти*-изомер получается предпочтительнее *син*-изомера даже тогда, когда металл имеет лишь одну вакансию для координации с диеном [78, 39].

Как было установлено, процесс полимеризации диолефинов под влиянием бис(π -кротилникельиодида) протекает по ассоциативному механизму с координационным числом (пять) большим, чем

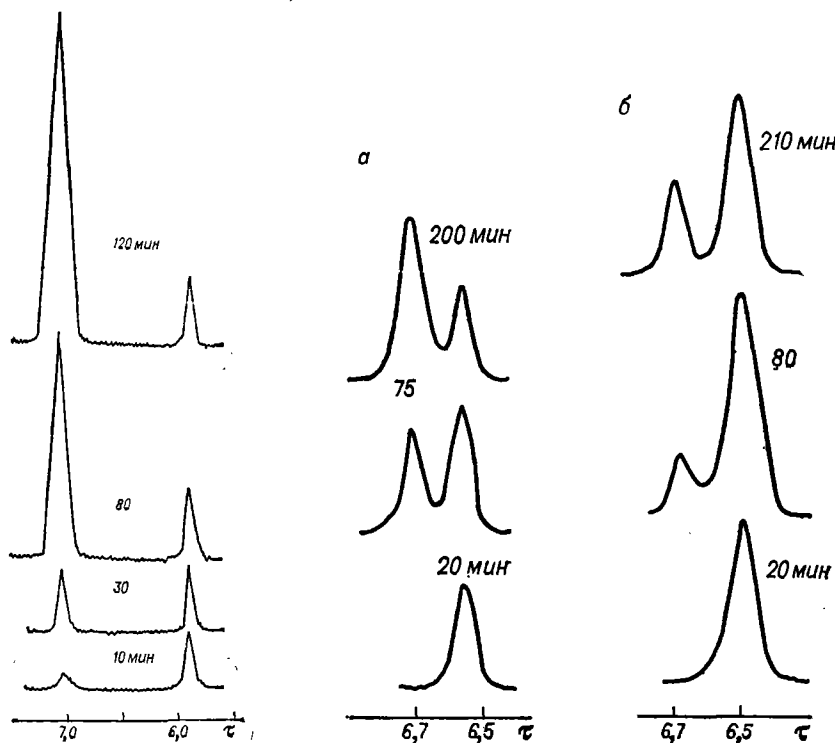


Рис. 6

ПМР-спектры (90 Мгц) реакционной смеси $(C_4D_7NiI)_2$ и $C_5D_4H_4$ во времени. Температура 26 °С; начальные концентрации: C_4D_7NiI 0,4 м/л, $C_5D_4H_4$ 2,0 моль/л.

Рис. 7

ПМР-спектры реакционных смесей $(C_4D_7NiI)_2$ + 2-этилбутadiен (а) и $(C_4D_7NiI)_2$ + 2-изопропилбутadiен (б) во времени:

Температура 35 °С; начальные концентрации: C_4D_7NiI 0,625 моль/л; C_4H_{10} 1,44 моль/л; C_7H_{12} 1,20 моль/л.

у исходного $(C_4H_7NiI)_2$. Этому способствует значительное транс-влияющее действие иод-аниона, а также высокая прочность его связи с никелем.

Известно, что образование промежуточных пятикоординационных соединений в реакциях замещения квадратно-плоскостных комплексов металлов d^8 протекает с меньшей энергией активации для лигандов, склонных наряду с σ -донорным к π -дативному взаимодействию, обусловленному переходом электронов d -орбиталей переходного металла на пустые или частично пустые орбитали лигандов. Эти представления позволяют разделить основания по их реакционной способности на два типа:

1) основания, не имеющие π - или d -орбиталей и неспособные к образованию дативных связей — H_2O , простые эфиры, третичные амины и т. д.;

2) π -акцепторные основания — триалкил(арил)фосфины, пиридин, окись углерода и т. д.

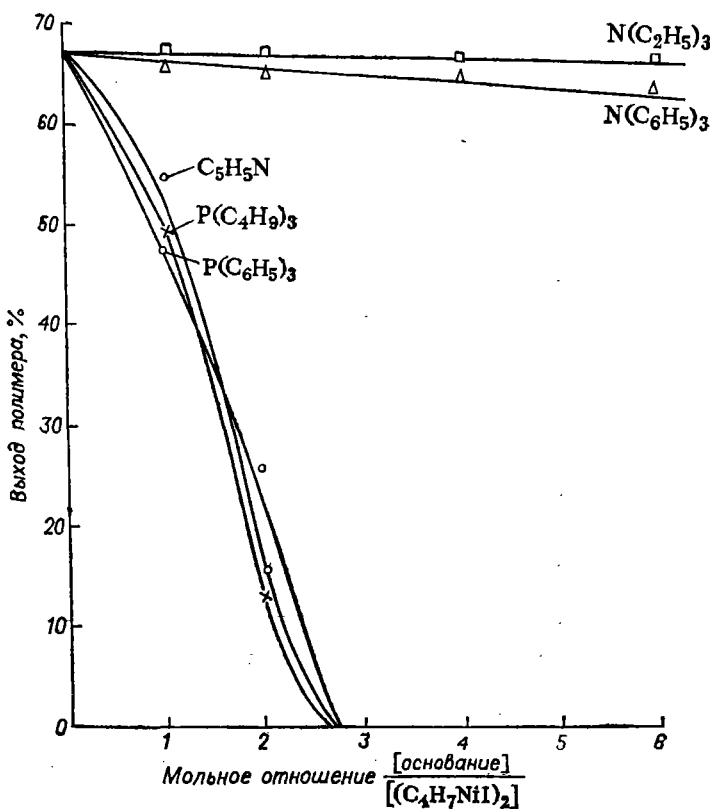
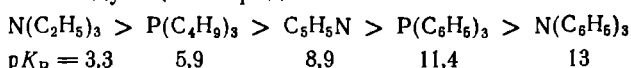


Рис. 8

Влияние оснований Льюиса на процесс полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии $(C_4H_7NiI)_2$.

Основания первого типа не ингибируют процесс полимеризации 1,3-бутадиена под влиянием $(C_4H_7NiI)_2$. В пределах мольных отношений $(C_4H_7NiI)_2 : NR_3$ от 1:1 до 1:6 триэтиламин и трифениламин не влияют на каталитическую активность бис(π -кротилникельиодида) (рис. 8). Аналогичным образом ведут себя диэтиловый эфир и вода. Во всех случаях диен является более эффективным атакующим лигандом за счет своих не только донорных, но и акцепторных свойств.

Основания второго типа приводят к падению активности катализатора. Выход полибутадиенов, полученных в присутствии систем $(C_4H_7NiI)_2 +$ основание [пиридин, $P(C_6H_5)_3$, $P(C_4H_9)_3$], значительно ниже, чем в присутствии бис(π -кротилникельиодида). Изученные основания Льюиса по основности (pK_B) можно расположить в следующем порядке:



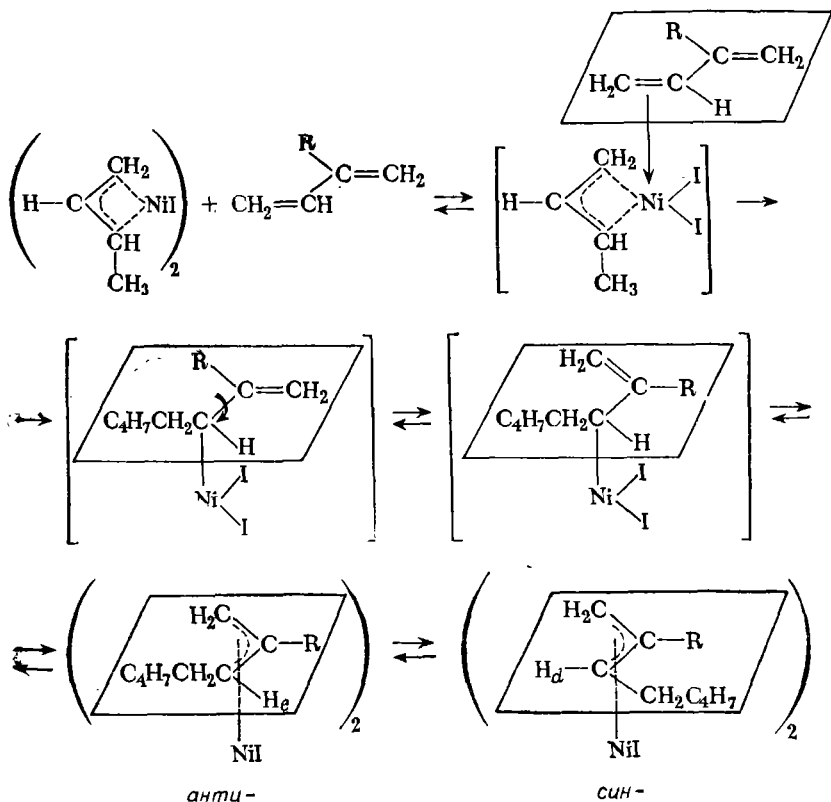
Сопоставление этого ряда с данными по влиянию оснований на процесс полимеризации свидетельствует о том, что ингибирующее действие этих веществ не зависит от основности, а определяется их π -акцепторными свойствами.

Ассоциативный механизм синтеза полибутадиенов под влиянием бис(π -кротилникельиодида) позволяет удовлетворительно объяснить каталитическую активность последнего в процессе полимеризации бутадиена в водной среде. Этому также способствует гидролитическая устойчивость связи π -аллил — металл.

Сам по себе $(C_4H_7NiI)_2$ при 50°C за 17 ч в водной эмульсии вызывал образование *транс*-1,4-полибутадиена с выходом 14—20% [82]. Каталитической активностью также обладают системы $(C_4H_7NiX)_2 + KI$ ($X = Cl, Br, I$), причем скорость полимеризации резко возрастает с увеличением концентрации иод-аниона. Количественный выход *транс*-1,4-полибутадиена в водной среде достигается при полимеризации бутадиена под влиянием бис(π -кротилникельиодида) в присутствии муравьиной кислоты. При этих же условиях изопрен превращается в *транс*-1,4-полимер — аналог гуттаперчи или балаты.

Совокупность экспериментальных данных позволяет предложить следующую схему взаимодействия 1,3-диенов с бис(π -кротилникельиодидом). Реакция проходит через пятикоординационное переходное состояние, в котором мономер выступает как монодентатный лиганд. В случае алкилзамещенных бутадиенов координация с металлом осуществляется с участием наименее замещенной двойной связи (схема 2).

Следующим этапом реакции является внедрение молекулы диена по связи металл— π -аллильный лиганд. Промежуточным продуктом этой стадии является σ -аллильный комплекс, для перехода которого в π -аллильный аддукт требуется вращение некоординированной с металлом алкенильной группы вокруг связи C—C, что приводит к образованию *анти*-формы.



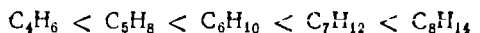
Скорость превращения *анти*-комплекса в *син*-комплекс зависит от природы алкильного заместителя.

Анализ спектров ПМР реакционных смесей 2-алкилбутадиенов ($R = CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7$ и *трет*- C_4H_9) с $(C_4D_7NiI)_2$ показывает, что *анти*- π -аллильный аддукт находится в состоянии быстрого обмена с σ -аллильным комплексом, в котором атом никеля соединен с наиболее замещенным атомом углерода σ -аллильного лиганда. Так, независимо от природы 2-алкилбутадиена в аддуктах его 1:1 с $(C_4D_7NiI)_2$ сигналы от протона H_e оказываются уширенными, резонансы же протона H_d расщепляются в дублет дублетов на ядрах соседней метиленовой группы. Доля процессов $\sigma \rightleftharpoons \pi$ -равновесия в реакционной системе увеличивается с увеличением концентрации *анти*-аддукта, т. е. в ряду комплексов с алкильными заместителями у центрального аллильного углерода: $CH_3 < C_2H_5 < \text{изо-}C_3H_7$. В этом же ряду, как отмечалось выше, возрастает содержание 3,4-звеньев в образующихся макромолекулах.

Направление дальнейшего превращения аддукта с *анти*-конфигурацией π -аллильного лиганда — изомеризация в *син*-комплекс

или присоединение к нему следующей молекулы 1,3-диена с образованием *цис*-1,4-звена — определяется соотношением констант этих реакций. Присоединение молекулы 1,3-диена к *син*-комплексу формирует *транс*-1,4-звену полимерной цепи. Таким образом, стереохимический контроль реакций полимеризации обусловлен только конфигурацией π -аллильного концевое звена растущей макромолекулы.

Как было показано выше, вклад π -аллильного лиганда в дативное связывание с металлом невелик и устойчивость этих комплексов обусловлена в основном донорно-акцепторным взаимодействием [61]. Из всех трех атомов углерода π -аллильного лиганда лишь центральный углеродный атом участвует только в донорно-акцепторном взаимодействии с переходным металлом [83]. Исходя из этого, увеличение электронодонорной силы заместителей в π -аллильных лигандах, особенно у среднего углеродного атома, должно способствовать упрочнению связи π -аллильный лиганд — металл. Относительная реакционная способность 2-алкил-1,3-бутадиенов при взаимодействии с $(C_4D_7NiI)_2$, а также активность аддуктов 1:1 в последующих реакциях присоединения к соответствующему 1,3-диену подтверждают этот вывод. Из кинетических кривых образования аддуктов 1:1 $(C_4D_7NiI)_2$ с диеновыми углеводородами (рис. 9) видно, что активность диенов увеличивается в ряду:



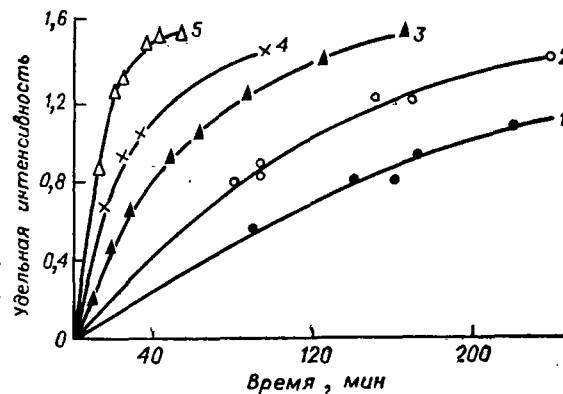
Возрастающая в этом же ряду стабильность 1,2-дизамещенных π -аллильных аддуктов обуславливает не только увеличение скорости образования продуктов стехиометрического присоединения, но и уменьшение скорости присоединения второй и последующих молекул диена. В случае 2-*трет*-бутилбутадиена реакция взаимодействия с $(C_4D_7NiI)_2$ полностью останавливается на стадии образования аддукта 1:1.

Рис. 9

Кинетические кривые образования аддуктов $(C_4D_7NiI)_2$ и 1,3-диенов:

1—бутадиен; 2—изопрен; 3—2-этилбутадиен; 4—2-изопропилбутадиен; 5—2-*трет*-бутилбутадиен.

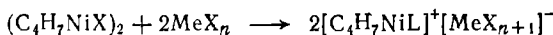
Начальные концентрации: $(C_4D_7NiI)_2$ 0,35 моль/л; 1,3-диена 2,15 моль/л. Температура реакции 23 °C.



Изучение спектров ПМР продуктов присоединения $(C_4D_7NiI)_2$ к пиперилену (*цис*- и *транс*-) и к 4-метилпентадиену позволило установить, что образующиеся аддукты являются 1,3-дизамещенным (XIII) и 1,3,3-тризамещенным (XIV) π -аллильными комплексами (см. табл. 7). Структура этих соединений свидетельствует о том, что их образование осуществляется через стадию координации диолефина с участием винильной группы.

Исследование полимеризации конъюгированных диенов гомогенными катализаторами, полученными из *n*-бутилтитаната и триэтилалюминия с помощью ЭПР позволило установить, что активными центрами этого процесса являются π -аллильные комплексы титана [84]. Структура аллильного лиганда в них совпадает со структурой никелевых комплексов, приведенных выше. Так, аддукты бутадиена и изопрена с продуктом реакции $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ состояли из смеси *син*- и *анти*-изомеров 1-замещенных и 1,2-дизамещенных π -аллильных комплексов. Пиперилен приводит к образованию 1,3-дизамещенного π -аллильного аддукта титана аналогичного комплексу XIII.

Высокая каталитическая активность и стереоселективность в отношении *цис*-1,4-структур при полимеризации бутадиена под влиянием продуктов взаимодействия бис(π -кротилникельгалогенидов) и кислот Льюиса обусловлена тем, что реакция компонентов катализатора происходит с отщеплением атомов галогена от никеля:



где L — мономер или растворитель, X — галоген.

Координационная ненасыщенность атома никеля в этом соединении, по-видимому, обуславливает высокую активность таких каталитических систем. Отсутствие ацидолигандов во внутренней координационной сфере центрального атома может способствовать стабилизации *анти*- π -аллильных аддуктов, возникающих после внедрения координированных молекул бутадиена. Исследование процесса полимеризации бутадиена под влиянием гомогенных каталитических систем на основе бис(π -кротилникельхлорида) и $GaCl_3$ в хлорбензоле показало, что структура образующихся макромолекул не зависит от характера координации мономера с атомом никеля [39]. Комплекс $[\pi-C_4H_7Ni]^+[GaCl_4]^-$, так же как и его аддукт 1:1 с трифенилфосфином, трибутилфосфином и трифенилфосфитом вызывали *цис*-1,4-полимеризацию бутадиена, хотя в двух последних случаях число вакантных мест для координации с мономером уменьшалось до одного.

Развиваемые выше представления о механизме стереорегулирования в процессах полимеризации диеновых углеводородов катализаторами на основе переходных металлов могут быть также использованы при рассмотрении реакций образования полидиенов в присутствии щелочных металлов или соответствующих им металлорганических соединений, особенно соединений лития (табл. 8).

Большой интерес к полимеризации диенов, инициированный литием и его соединениями, был вызван получением полиизопрена

Таблица 8

Влияние природы щелочного металла на микроструктуру полимеров при полимеризации бутадиена и изопрена в углеводородных средах [85, 86]

Мономер	Противион	Содержание звеньев в полимере, %			
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	3,4
Бутадиен	Li ⁺	43,7	47,6	8,7	—
	Na ⁺	22,7	45,0	32,3	—
	K ⁺	16,5	48,5	35,0	—
Изопрен	Li ⁺	94	—	—	6
	Na ⁺	—	43	6	51
	K ⁺	—	52	8	40

с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, блоксополимеров и статистических сополимеров бутадиена и стирола, обладающих свойствами термоэластопластов. Бутадиен под влиянием литийалкилов в углеводородной среде превращается в полимер, содержащий до 10% 1,2-звеньев и 90% смеси *цис*-и *транс*-структур. В присутствии полярных веществ в полимерах бутадиена и изопрена увеличивается доля 1,2- и 3,4-структур.

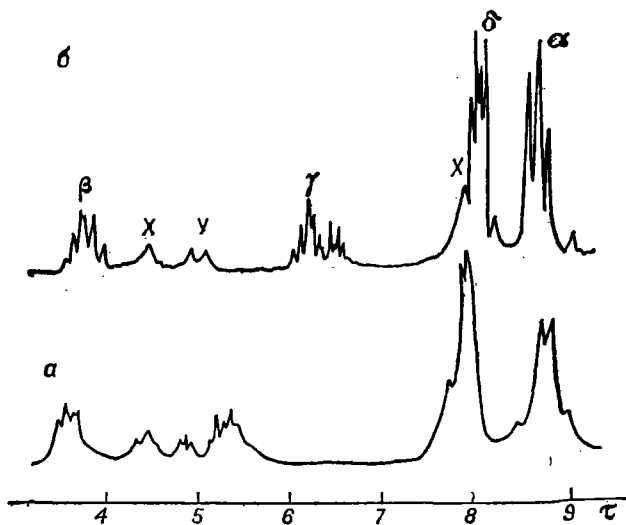
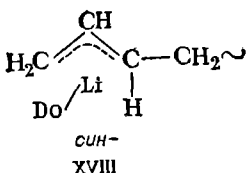
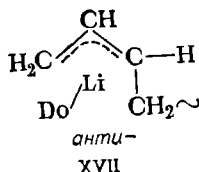


Рис. 10
ПМР-спектры (100 МГц) аддукта *трет*-C₄D₉Li и бутадиена (степень полимеризации $\sim 1,2$) в бензоле (а) и в эквимолекулярной смеси метилциклогексан—тетрагидрофуран (б).
 χ и γ —сигналы второго звена в олигомере со степенью полимеризации 2.

соединения, в которых связь концевого звена с атомом лития является делокализованной.



Одновременное экранирование α - и γ -углеродных атомов концевого аллильного звена атомом лития в структурах XVII и XVIII делает возможным присоединение мономера не только к α -, но и к γ -углеродным атомам. В присутствии электронодоноров увеличиваются каталитическая активность литийорганического инициатора и содержание 1,2-звеньев в образующихся полибутадиенах. Присоединение мономера к γ -углеродному атому формирует 1,2-звено полимерной цепи.

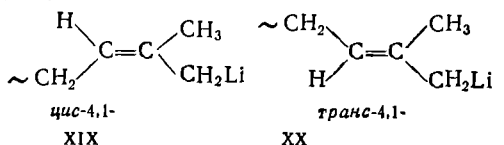
Образование полимеров, содержащих боковые винильные группы в углеводородной среде, по-видимому, обусловлено существованием активных центров с поляризованной связью (XV, XVI) и делокализованной структурой (XVII, XVIII) «живущего» звена даже в углеводородных растворителях, которые могут находиться в равновесии друг с другом. Поляризующим агентом в этом случае является мономер, в котором p -электроны двойных связей могут взаимодействовать с $2p$ -орбиталями атома лития. Подобное взаимодействие, конечно, является более слабым, чем с эфирами, и поэтому количество активных центров с делокализованной связью в углеводородных средах невелико и не всегда может проявляться в спектрах ЯМР.

На соотношение структур (XV—XVIII) активных центров, приводящих к формированию различных звеньев полимерной цепи (*цис*-1,4-, *транс*-1,4-, 1,2-), по-видимому, оказывает существенное влияние ассоциация, которая уменьшается при понижении концентрации литийорганического соединения.

В работе [89] показано, что снижение на два порядка концентрации инициатора от 0,5 моль/л вызывало уменьшение содержания 1,2-звеньев от 47 до 7%. Доля *цис*-структур при уменьшении концентрации литийалкила возрастает [89]. Авторы работы [88] считают, что рост цепи возможен на ассоциированной форме, присутствующей в больших количествах при высокой концентрации инициатора. Вероятность атаки γ -углеродного атома при этом возрастает, так как α -углеродный атом скрыт в недрах ассоциата.

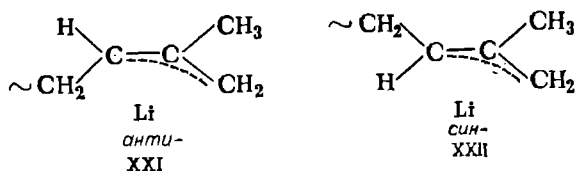
При взаимодействии изопрена с литийорганическими соединениями, по данным Мортонa с сотрудниками [90], конечное звено «живущего» полиизопрениллития в углеводородной среде имеет главным образом 4,1-структуру с ковалентной связью углерод—литий. Как и в случае бутадиена, в реакционной среде обнаружено

существование двух σ -аллильных изомеров: *цис*-4,1-(XIX) и *транс*-4,1-(XX).



Однако *цис*-4,1-структура (XIX) является преобладающей. Соотношение *цис*- и *транс*-концевых звеньев, определенных в олигомерном изопропениллитии, синтезированном под влиянием *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в дейтеротолуоле (рис. 11), рассчитанное на основании сравнения интенсивностей сигналов от триплетов γ -протонов, равнялось примерно 2:1. Это значение оказалось очень близким к соотношению *цис*- и *транс*-структур в полимерной цепи.

Образование небольших количеств 3,4-звеньев в полиизопренах обусловлено присутствием в растворе небольших количеств *анти*- и *син*- π -аллильных структур XXI и XXII, находящихся в динамическом равновесии с σ -аллильными соединениями XIX и XX, соответственно:



Доказательства существования делокализованных структур XXI и XXII были получены при добавлении к реакционной среде электронодоноров, например тетрагидрофурана [91]. При этом оба триплета γ -протонов комплексов XIX и XX сдвигаются в более высокое поле. Повышение электронной плотности на γ -углеродном атоме, как и для бутадиена, увеличивает возможность атаки мономером γ -углеродного атома, что вызывает образование 3,4-звена.

Таким образом, большой экспериментальный материал по изучению механизма полимеризации диеновых углеводородов под

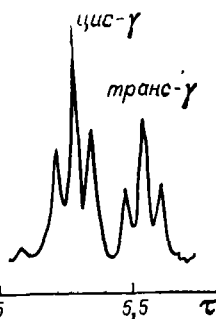


Рис. 11

ПМР-спектр (100 МГц) олигомерного изопрениллития, полученного в присутствии *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в дейтеротолуоле (область γ -протонов).

влиянием катализаторов ионно-координационного типа с достаточной долей вероятности свидетельствует в пользу того, что формирование звеньев полимерных цепей определяется характером взаимодействия концевых звена растущей макромолекулы с активным центром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Corradini P. *Angew. Chem.*, 1956, Bd. 68, № 19, S. 615—616.
2. Natta G., Porri L., Corradini P. *e. a. Chim. Ind. (Milan)*, 1958, v. 40, № 5, p. 362—371.
3. Furukawa J., Tsuruta T., Saegusa T. *e. a. J. Polym. Sci.*, 1958, v. 28, № 117, p. 450—451.
4. Bawn C. E. H. *Proc. Chem. Soc.*, 1962, № 5, p. 165—176.
5. Natta G. *J. Polym. Sci.*, 1960, v. 48, № 150, p. 219—239.
6. Wilke G. *J. Polym. Sci.*, 1959, v. 38, № 133, p. 45—50.
7. Dawans F., Teyssie Ph., *Bull. Soc. chim. France*, 1963, № 10, p. 2376—2392.
8. Долгоплоск Б. А., Кропачева Е. Н., Хречникова Е. К. и др. *ДАН СССР*, 1960, т. 135, № 4, с. 847—848.
9. Gippin M. *Rubb. Age*, 1961, v. 89, № 5, p. 802.
10. Longiave C., Gastelli R., Croce G. *F. Chim. Ind. (Milan)*, 1964, v. 43, № 6, p. 625—630.
11. Yoshimoto T., Komatsu K., Sakata R. *e. a. Makromol. Chem.*, 1970, Bd. 139, S. 61—72.
12. Throckmorton M. C., Farson F. S. *Rubb. Chem. Techn.*, 1972, v. 45, № 1, p. 268—277.
13. Throckmorton M. C. *Kaut. u. Gummi Kunst.*, 1969, Bd., 22, № 6, S. 293—297.
14. Zachoval J., Veruovič B. *J. Polym. Sci.*, part B, 1965, v. 4, № 11, p. 965—969.
15. Natta G., Porri L., Mazzei A. *Chim. Ind. (Milan)*, 1959, v. 41, № 2, p. 116—122.
16. Natta G., Porri L., Zanini G. *e. a. Chim. Ind. (Milan)*, 1959, v. 41, № 6, p. 526—533.
17. Bawn C. E. H., North A. M., Walker J. S. *Polymer*, 1964, v. 5, № 8, p. 419—431.
18. Adams H. S., Stearns R. S., Smith W. A. *e. a. Rubb. World*, 1957, v. 136, № 5, p. 706.
19. Natta G., Porri L., Fiore L. *Gazz. Chim. Ital.*, 1959, v. 89, № 5, p. 761—774.
20. Natta G., Porri L., Carbonaro A. *Makromol. Chem.*, 1964, Bd. 77, S. 126—138.
21. Natta G., Porri L., Carbonaro A. *Makromol. Chem.*, 1964, Bd. 77, S. 114—125.
22. Marconi W., Mazzei A., Cucinella S. *e. a. J. Polym. Sci.*, part A, 1965, v. 3, № 1, p. 123—129.
23. Ohno R., Tanaka Y., Kawakami M. *Polym. J.*, 1973, v. 4, № 1, p. 56—60.
24. Scott H., Frost R. E., Belt R. F. *e. a. J. Polym. Sci.*, part A, 1964, v. 2, № 7, p. 3233—3255.
25. Zachoval J., Kalal J., Veruovič B. *e. a. Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1965, v. 30, № 4, p. 1326—1328.
26. Миессеров К. Г., Кершенбаум И. А., Лобач Р. Е. и др. *Высокомолекулярное соединение*, 1968, т. Б10, № 7, с. 673—676.
27. Бабицкий Б. Д., Кормер В. А., Лобач М. И. и др. *ДАН СССР*, 1965, т. 160, № 3, с. 591—593.
28. Бабицкий Б. Д., Кормер В. А., Ланук И. М. *ДАН СССР*, 1965, т. 165, № 1, с. 95—98.
29. Babitskil B. D., Kormer V. A., Lapuk I. M. *e. a. J. Polym. Sci.*, part C, 1968, № 16, p. 3219—3227.
30. Otsuka S., Kawakami M. *Angew. Chem.*, 1963, Bd. 75, № 18, S. 858—859.
31. Jenkins D. K., Timms D. G., Duck E. W. *Polymer*, 1968, v. 7, № 8, p. 419—421.
32. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И. и др. *Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов*. М., «Наука», 1968, 160 с.
33. Бабицкий Б. Д., Голенко Т. Г., Долгоплоск Б. А. и др. *ДАН СССР*, 1965, т. 161, № 4, с. 836—838.

34. Скобликова В. Н., Пассова С. С., Бабицкий Б. Д. и др. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, № 8, с. 590—591.
35. Dawans F., Teyssie Ph. Compt. rend., part C., 1966, v. 263, № 25, p. 1512—1513.
36. Porri L., Vitulli G., Gallazzi M. C. Angew. Chem., 1967, Bd. 79, № 9, S. 414.
37. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. Chim. Ind. (Milan), 1964, v. 46, № 4, p. 428—429.
38. Бабицкий Б. Д., Долгопосок Б. А., Кормер В. А. и др. Высокомол. соед., 1964, т. Б6, № 12, с. 2202.
39. Kormer V. A., Babitskii B. D., Lobach M. I. Adv. Chem. Ser., 1969, v. 91, p. 306—316.
40. Matsumoto T., Furukawa J. J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1967, v. 5, № 10, p. 935—939.
41. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. J. Polym. Sci., part C., 1967, № 16, p. 2525—2537.
42. Лазуткин А. М., Вашкевич В. А., Медведев С. С. и др. ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4, с. 859—861.
43. Симанова Н. П., Лобач М. И., Бабицкий Б. Д. и др. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, № 8, с. 588—590.
44. Durand J. P., Dawans F., Teyssie Ph. J. Polym. Sci., part A-1, 1970, v. 8, № 4, p. 979—990.
45. Васильев В. А., Кормер В. А., Калиничева Н. А. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, № 3, с. 212—214.
46. Vasiliev V. A., Kalinicheva N. A., Kormer V. A. e. a. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 2489—2499.
47. Durand J. P., Dawans F. J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1970, v. 8, № 11, p. 743—747.
48. Kormer V. A., Babitskii B. D., Lobach M. I. e. a. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Pragua, 1965. Prepr. 413; J. Polym. Sci., part C, 1969, № 16, p. 4351—4360.
49. Wilke G., Bogdanović B., Hardt P. e. a. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, № 3, S. 157—172.
50. Яковлева О. Н., Шараев О. К., Муессеров К. Г. и др. ДАН СССР, 1974, т. 218, № 3, с. 593—596.
51. Lugli G., Mazzei A., Poggio S. Makromol. Chem., 1974, Bd. 175, № 7, S. 2021—2027.
52. Miyake A., Kondo H., Nishino M. Angew. Chem., 1971, Bd. 83, № 21, S. 851—852.
53. Cossee P. Stereochemistry of Macromolecules. Ed. A. D. Ketley, N. Y., Marcel Dekker Inc., 1967, p. 145—175.
54. Jonassen H. B., Stearns R. J., Kenttamaa J. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2586—2587.
55. Moore D. W., Jonassen H. B., Joyner T. B. e. a. Chem. Ind. 1960, № 42, p. 1304—1305.
56. McClellan W. R., Hoehn H. H., Cripps H. N. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 7, p. 1601—1607.
57. Martin H. A., Jellinek F. J. Organomet. Chem., 1966, v. 6, № 3, p. 293—296.
58. Robinson S. D., Shaw B. L. J. Chem. Soc., 1963, № 10, p. 4806—4814.
59. Wilke G. Angew. Chem., 1963, Bd. 75, № 1, S. 10—20.
60. Hiraki K., Hirai H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 382—387.
61. Kettle S. F. A., Mason R. J. Organomet. Chem., 1966, v. 5, № 6, p. 573—577.
62. Клепикова В. И., Васильев В. А., Кондратенков Г. П. и др. ДАН СССР, 1973, т. 211, № 5, с. 1111—1114.
63. Churchill M. R., Mason R. Adv. Organomet. Chem., 1967, v. 5, p. 93—135.
64. Лобач М. И., Бабицкий Б. Д., Кормер В. А. «Успехи химии», 1967, т. 36, № 7, с. 1158—1199.
65. Федоров Л. А. «Успехи химии», 1979, т. 39, № 8, с. 1389—1423.
66. Churlyayeva L. A., Lobach M. I., Kondratenkov G. P. e. a. J. Organomet. Chem., 1972, v. 39, p. C23—C24.
67. Walter D., Wilke G. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, № 20, S. 941—942.
68. Wilke G. Pure a. Appl. Chem., 1968, v. 17, № 2, p. 179—194.

69. Шелохнева Л. Ф., Полетаева И. А., Карцивадзе Н. А. и др. ЖОХ, 1975, т. 45, № 2, с. 340—344.
70. Фролов В. М., Волков А. В., Паренаго О. П. и др. ДАН СССР, 1967, т. 177, № 6, с. 1359—1362.
71. Долгопоск Б. А. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 609—628.
72. Долгопоск Б. А., Моисеев И. И., Тинякова Е. И. ДАН СССР, 1967, т. 173, № 5, с. 1087—1090.
73. Лобач М. И., Кормер В. А., Церетели И. Ю. и др. ДАН СССР, 1971, т. 196, № 1, с. 114—117.
74. Lobach M. I., Kormer V. A., Tseretely I. Yu. e. a. J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1973, v. 9, № 1, p. 71—77.
75. Klepikova V. I., Kondratenkov G. P., Kormer V. A. e. a. J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1973, v. 11, № 3, p. 193—200.
76. Васильев В. А., Клепикова В. И., Кондратенков Г. П. и др. ДАН СССР, 1972, т. 206, № 2, с. 347—350.
77. Клепикова В. И., Лобач М. И., Кормер В. А. ДАН СССР, 1974, т. 217, № 2, с. 352—355.
78. Tolman C. A., J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 23, p. 6777—6790.
79. Vitulli G., Porri L., Segre A. L., J. Chem. Soc., part A, 1971, № 21, p. 3246—3250.
80. Clark H. C., Kurosawa H., Inorg. Chem., 1973, v. 12, № 2, p. 357—362.
81. Lukas J., Coren S., Blom J. E. Chem. Comm., 1969, № 22, p. 1303—1304.
82. Кормер В. А., Ляц Р. С., Бабицкий Б. Д. и др. ДАН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 665—667.
83. Takahashi Y., Akahori H., Sakai S. e. a. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, № 10, p. 2703—2705.
84. Hirai H., Hiraki K., Noguchi I. e. a. J. Polym. Sci., part A, 1970, v. 9, № 9, p. 2393—2405.
85. Sterns R. S., Forman L. E. J. Polym. Sci., 1959, v. 41, № 138, p. 381—397.
86. Medvedev S. S., Gantmaier A. R. J. Polym. Sci., part C, 1964, № 4, p. 173—195.
87. Коротков А. А., Подольский А. Ф. Кагальитическая полимеризация виниловых мономеров. Л., «Наука», 1973. 284 с.
88. Bywater S., Worsfold D. J., Hollinsworth G. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 389—393.
89. Gebert W., Hinz J., Sinn H. Makromol. Chem., 1971, Bd. 144, S. 97—115.
90. Morton M., Sanderson R. D., Sakata R. e. a. Macromolecules, 1973, v. 6, № 2, p. 186—189.
91. Schue F., Worsfold D. J., Bywater S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 509—513.

**МЕХАНИЗМ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ЭМУЛЬСИИ**

Полимеризация в эмульсиях протекает по радикальному механизму и включает три элементарных стадии — инициирование, рост и обрыв полимерной цепи.

Инициирование. Реакция инициирования вызывает образование начальных активных центров и определяет общую скорость полимеризации. Инициирование полимеризации начинается с распада на свободные радикалы соединений, содержащих лабильные связи типа $—O—O—$, $—S—S—$ и другие, энергия диссоциации которых находится в пределах 85—210 кДж/моль. К таким соединениям относятся гидроперекиси, диалкильные и диацильные перекиси, перкислоты, перэфиры, перкарбонаты, полиперекиси, персульфаты, триазены, азосоединения, дисульфиды и ряд других.

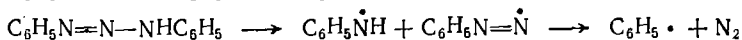
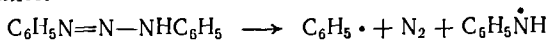
Распад инициаторов может происходить термическим и фотохимическим путем, под действием энергии высоких излучений (радиации), а также в результате взаимодействия компонентов окислительно-восстановительных систем.

Свободные радикалы принадлежат к парамагнитным соединениям и за счет неспаренного электрона приобретают определенную ориентацию в магнитном поле. Эти соединения характеризуются высокой реакционной способностью.

Свободные радикалы, иницирующие полимеризацию, химически связываются с полимерной цепью и таким образом инициаторы расходуются в процессе, а полимер может содержать помимо звеньев исходных мономеров еще и различные группы соединений, придающие ему те или иные свойства.

В 30-е годы была установлена возможность синтеза бутадиенового каучука в процессе эмульсионной полимеризации под влиянием диазоаминобензола ДАБ [1]. Долгоплоск детально изучил кинетику и механизм полимеризации в присутствии ДАБ и его производных и показал, что введение в молекулу ДАБ в орто- и пара-положения алкильных групп, смещающих заряд в сторону азогруппы, облегчает распад триазена на свободные радикалы, а введение в эти положения электроотрицательных групп повышает его устойчивость [2].

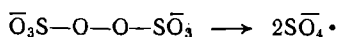
Термический распад ДАБ может протекать по двум направлениям:



С выделением азота распадается также динитрил азоизомасляной кислоты (при 70—80°C).

Наиболее распространенными инициаторами эмульсионной полимеризации являются перекисные соединения: персульфат калия, перекись бензоила и гидроперекиси ряда углеводородов. Энергия активации их термического распада около 126 кДж/моль.

Персульфат калия в водном растворе при температуре выше 30°C распадается по связи —O—O— на свободные ион-радикалы, инициирующие полимеризацию:

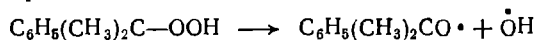


Образование ион-радикалов доказано аналитически наличием в полимерах концевых сульфатных групп, а также возможностью проведения полимеризации под влиянием персульфата калия в отсутствие эмульгатора, роль которого выполняет образующийся низкомолекулярный полимер, обладающий поверхностной активностью.

Персульфат калия применяется в производстве эмульсионных бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков при температуре полимеризации 50°C и бутадиен-нитрильных при 30°C [3].

Из органических перекисей широко известна перекись бензоила. Механизм ее разложения весьма сложен и зависит от ряда факторов: природы растворителя, наличия примесей и др. Эффективность производных перекиси бензоила как инициаторов полимеризации определяется их природой. Нуклеофильные заместители в бензольном кольце увеличивают ее электронную плотность, понижают устойчивость и тем самым повышают скорость полимеризации. Электрофильные заместители приводят к противоположному действию.

Из гидроперекисей углеводородов получила наибольшее распространение гидроперекись изопропилбензола (кумола). Термическое разложение гидроперекиси кумола происходит, в зависимости от природы растворителя, при 70—130°C с образованием двух радикалов:



Диазоаминобензол, персульфат калия, перекись бензоила, гидроперекись кумола и другие инициаторы с успехом могут применяться для полимеризации в водных эмульсиях только при относительно высоких температурах (30—50°C) и не могут быть использованы при низких температурах (например, около 5°C) из-за резкого снижения скорости процесса.

Осуществление полимеризации при низких температурах с необходимой скоростью стало возможным только после открытия инициирующей способности окислительно-восстановительных систем. Были созданы окислительно-восстановительные системы, в которых в качестве окислителей применяются преимущественно перекиси и гидроперекиси, а в качестве восстановителей — соединения металлов переменной валентности и различные неорганические и органические соединения.

Системы диазоаминобензол — восстановители, предложенные Долгопловским, являются родоначальниками окислительно-восстановительных систем для полимеризации в эмульсиях. Системы ДАБ — глюкоза и ДАБ — гидрохинон нашли промышленное применение в 1939 г. для полимеризации бутадиена в водных эмульсиях [2].

При взаимодействии окислителя (инициатора) с восстановителем (активатором) образуется высокая концентрация промежуточных лабильных свободных радикалов, позволяющих проводить полимеризацию при низкой температуре с высокой скоростью. Как правило, наибольшая скорость полимеризации достигается при эквимолекулярном соотношении окислителя и восстановителя. Энергия активации реакции полимеризации в присутствии восстановителя понижается со 126 до 42 кДж/моль. Способность снижать энергию активации полимеризации — одно из основных и характерных особенностей окислительно-восстановительных систем, инициирующих эти процессы.

Большинство окислительно-восстановительных реакций, протекающих по радикальному механизму, сопровождается образованием ионов, вследствие чего они становятся энергетически более выгодными в водных средах.

В настоящее время известно значительное число инициирующих полимеризацию в эмульсиях окислительно-восстановительных систем [2]. К ним относятся обратимые и необратимые системы, а также системы, не содержащие солей переходных металлов.

По механизму действия окислительно-восстановительные системы можно разделить на три группы, в которых:

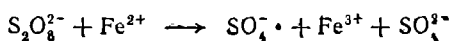
1) реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием одного радикала, вызывающего полимеризацию; в этой реакции участвуют ионы металлов переменной валентности;

2) реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов, один из которых является более стабильным;

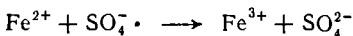
3) реакция между компонентами системы непосредственно не приводит к образованию свободных радикалов. Первичным продуктом реакции является промежуточное соединение, термически менее стойкое, чем исходные продукты, распадающееся затем на свободные радикалы.

Ниже описаны окислительно-восстановительные системы, нашедшие применение в производстве эмульсионных каучуков.

Персульфат калия — восстановители. При взаимодействии персульфата калия с соединениями двухвалентного железа в кислой среде образуются промежуточные сульфатные ион-радикалы, способные инициировать реакцию полимеризации:



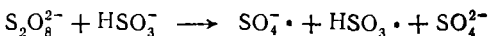
Далее ион-радикал может дезактивироваться и превратиться в ион:



При взаимодействии ион-радикала с водой в кислой среде образуются гидроксильные радикалы, также являющиеся инициаторами полимеризации.

Были определены константы скорости и порядок реакции окисления Fe^{2+} персульфатом калия. Энергия активации распада персульфата калия в присутствии Fe^{2+} 50,4 кДж/моль.

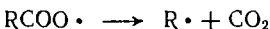
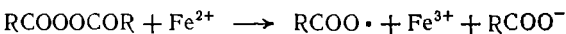
Для проведения полимеризации в кислой среде пригодна окислительно-восстановительная система персульфат калия — бисульфит натрия, образующая свободные сульфатные ион-радикалы:



Для проведения полимеризации в щелочной среде с применением персульфата калия в качестве активаторов используются алифатические амины и аминокислоты.

Система персульфат калия — триэтаноламин используется в производстве бутадиен-нитрильных каучуков.

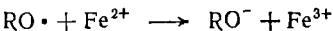
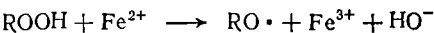
Перекись бензоила — восстановители. При взаимодействии перекиси бензоила с соединениями двухвалентного железа образуются свободные радикалы, инициирующие реакцию полимеризации:



Система перекись бензоила — соль двухвалентного железа — пирогенфосфат натрия успешно применялась для проведения полимеризации бутадиена со стиролом в щелочной эмульсии при низких температурах [4]. В настоящее время имеются более эффективные системы на основе гидроперекисей углеводов.

Гидроперекиси углеводов — восстановители. В состав этих систем в качестве окислителей входят гидроперекиси различных углеводов — изопропилбензола (кумола), *n*-ментана, диизопропилбензола и др., в качестве восстановителей — преимущественно комплексные и водонерастворимые соединения двухвалентного железа. Полимеризация проводится главным образом в щелочных средах с высокой скоростью. Система, состоящая из гидроперекиси *n*-ментана и пирогенфосфатного комплекса двухвалентного железа широко используется за рубежом в производстве бутадиен-стирольных каучуков низкотемпературной полимеризации.

Реакция взаимодействия гидроперекиси и Fe^{2+} протекает в две стадии:



Иницирование вызывается радикалами $\text{RO}^{\cdot}$.

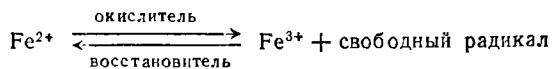
Эффективность использования гидроперекисей углеводов для иницирования полимеризации резко возрастает при переходе к водным щелочным эмульсиям и применению комплексных активаторов, в присутствии которых главной реакцией свободных радикалов является возбуждение полимеризации.

Пирогенфосфатный комплекс двухвалентного железа образуется при взаимодействии пирогенфосфата натрия и сульфата Fe^{2+} в отсутствие воздуха и представляет собой смесь, состоящую из эквивалентных количеств $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{FeNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Комплексование иона Fe^{2+} имеет очень важное значение в отношении равномерного протекания его окисления и реакции полимеризации.

В состав обратимых окислительно-восстановительных систем входит не менее трех веществ: один окислитель и два восстановителя. В этих системах происходит попеременное окисление

основного восстановления (например, ионов Fe^{2+}) с образованием свободных радикалов и его восстановление до исходного состояния:

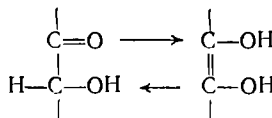


При использовании обратимых систем резко снижается расход инициаторов.

Очевидно, обратимость системы возможна лишь тогда, когда скорость взаимодействия окислителя с Fe^{2+} превышает скорость взаимодействия его с восстановителем, а скорость восстановления Fe^{3+} превышает скорость взаимодействия Fe^{3+} с окислителем.

Ниже приводятся примеры обратимых окислительно-восстановительных систем.

Перекись — соединения железа — углеводы. Системы с участием сахаров применимы для инициирования полимеризации при температуре около 5°C только в щелочных средах ($\text{pH} = 10-11$). Наиболее активными восстановителями являются фруктоза, сорбоза, инвертированный сахар, диоксиацетон. Эффективность действия таких систем определяется восстановительной способностью оксикарбонильных соединений, обусловленной образованием диенольной группировки:



Гидроперекись — соединения железа — диенолы. Система, состоящая из гидроперекиси, соединения Fe^{2+} и аскорбиновой или диоксималеиновой кислоты, относится к числу наиболее активных, и позволяет проводить полимеризацию в щелочных и кислых эмульсиях при температурах до -50°C [5].

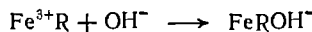
Ведущая роль в этой системе принадлежит процессам, протекающим с большими скоростями — окисление Fe^{2+} гидроперекисью и восстановление Fe^{3+} диоксималеиновой кислотой (ДМК).

Указанная система позволила проводить полимеризацию в эмульсии при низких температурах в кислых средах с получением каучуков, содержащих функциональные — карбоксильные группы.

Гидроперекись — трилоновый комплекс двухвалентного железа — ронгалит. Эта система приобрела большое значение в практике промышленного производства бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков в щелочных эмульсиях при 5°C [6]. В качестве окислителей применяются гидроперекиси изо-пропилбензола, *n*-ментана (1-метил-4-изопропилциклогексан), диизопропилбензола и другие, в качестве восстановителей — трилоновый комплекс Fe^{2+} и ронгалит.

Трилон Б, применяемый для комплексования, представляет собой двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, содержащую две молекулы воды. Водный раствор трилона Б имеет $\text{pH} 5,0$. Трилон Б диссоциирует на ионы 2Na^+ и H_2R^{2-} .

Трилоновый комплекс двухвалентного железа в водном растворе устойчив при $\text{pH} 10$, а трехвалентного железа — при $\text{pH} 1-2$. Комплекс трехвалентного железа при $\text{pH} 8-9$ в водном растворе находится в виде соединения с гидроксидом [7, 8]:



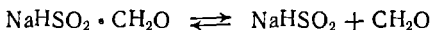
Второй восстановитель, применяемый совместно с трилоновым комплексом — ронгалит (формальдегидсульфоксилат натрия), способный восстанавливать Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Константа бимолекулярной реакции трилонового комплекса Fe^{2+} и гидроперекиси кумола при 0°C составляет $240 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ [2].

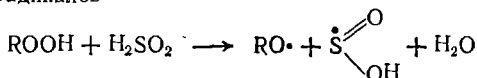
Окислительно-восстановительная реакция этой системы протекает с высокой скоростью в эмульсии при $\text{pH} \sim 10$.

Для проведения полимеризации в эмульсии при $\text{pH} < 7$ можно применять систему гидроперекись — ронгалит и вместо трилонового комплекса Fe(II) — обычные его соли — сульфат, хлорид, нитрат. Изучен механизм действия системы [9].

Ронгалит в растворе подвергается диссоциации:



Далее при действии серной кислоты образуется сульфоксиловая кислота H_2SO_2 , почти мгновенно окисляющаяся гидроперекисью с образованием свободных радикалов

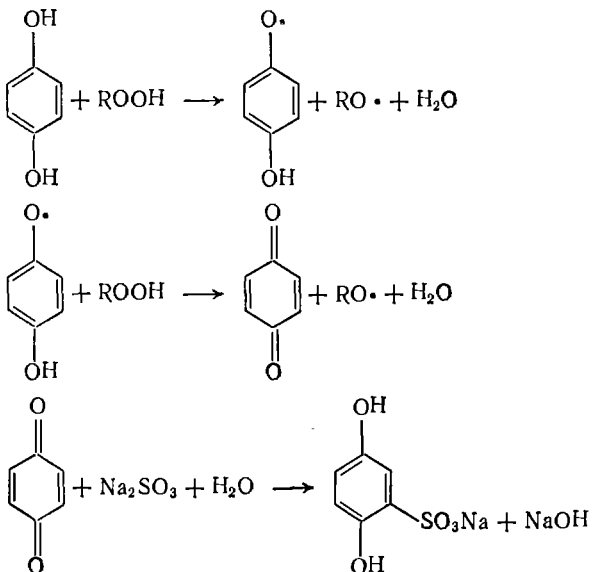


Образующиеся свободные радикалы инициируют полимеризацию.

Система гидроперекись — ронгалит — соли двухвалентного железа реализована в производстве карбоксилсодержащих каучуков.

Известны системы, в которых взамен ронгалита может быть применен гидросульфит натрия и сульфид натрия [10, 11].

Гидроперекись — гидрохинон — восстановители [2]. При взаимодействии гидроперекиси кумола с гидрохиноном возникают свободные радикалы гидроперекиси, инициирующие реакцию полимеризации, и бензохинон, тормозящий эту реакцию. Для устранения ингибирующего действия бензохинона применяются сульфит натрия и аммиак, восстанавливающие бензохинон до гидрохинонсульфо-кислого натрия и сложную смесь образующихся веществ при действии аммиака. Гидрохинонсульфо-кислый натрий способен окисляться гидроперекисью. Механизм действия этой обратимой системы можно представить в виде схемы:



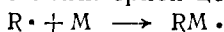
В этой системе гидрохинон может быть заменен бензохиноном, реакция которого с сульфитом натрия протекает мгновенно. Сульфит натрия частично может окисляться гидроперекисью до сульфата натрия с образованием неустойчивых промежуточных продуктов.

Описанная система длительные время применялась в СССР в производстве бутадиен-стирольных каучуков при 5 °C.

Окислительно-восстановительные системы являются эффективным средством для интенсификации процесса полимеризации. Так, применяя систему гидроперекись фенилциклогексана — силикат железа — пиродифосфатный комплекс железа, в присутствии в качестве эмульгаторов канифолевого мыла и лаурата калия, можно провести сополимеризацию бутадиена со стиролом в эмульсии за 11—18 мин (конверсия мономеров 60%) [12].

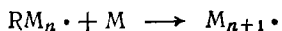
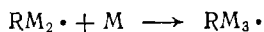
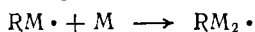
Свободные радикалы, возникающие в окислительно-восстановительных системах и при термическом распаде инициаторов, способны вызывать сложную цепную реакцию полимеризации, в результате которой образуется полимер с высокой молекулярной массой [13—17].

Образование начального активного центра полимеризации является второй стадией иницирования полимеризации. Под влиянием свободного радикала инициатора, несущего неспаренный электрон, происходит разрыв или раскрытие двойной связи мономера. Один из электронов π -связи мономера с неспаренным электроном свободного радикала инициатора образует простую σ -связь, а второй электрон π -связи остается в молекуле мономера, в результате чего возникающий активный центр сохраняет свойства свободного радикала. Активный центр — это соединение свободного радикала инициатора с молекулой мономера, представляющее собой начало роста полимерной цепи:



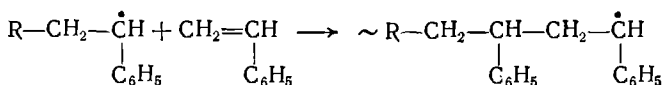
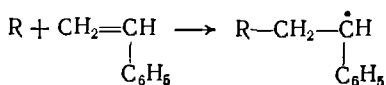
Скорость распада инициатора полимеризации зависит от его природы, температуры, характера среды, наличия восстановителя и пр. Не все свободные радикалы, образующиеся при распаде инициатора, вызывают реакцию полимеризации. Доля свободных радикалов, иницирующих полимеризацию, по отношению к их общему количеству, определяет эффективность инициатора. Непроизводительный расход свободных радикалов объясняется их рекомбинацией и участием в побочных реакциях. Если термический распад инициатора происходит в растворе, то оба радикала инициатора находятся близко друг к другу, окружены молекулами растворителя и могут исчезать вследствие рекомбинации.

Рост полимерной цепи. Рост полимерной цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к начальному активному центру, несущему неспаренный электрон. Здесь также образуется σ -связь между углеродными атомами молекул мономера, а возникающая полимерная цепь сохраняет свойства свободного макро-радикала. Сохранение растущей полимерной цепью свойств свободного радикала является наиболее характерным для полимеризации, протекающей по радикальному механизму:

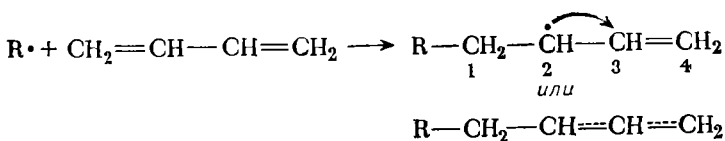


При полимеризации винилового мономера, например стирола, свободный радикал инициатора присоединяется предпочтительно к атому углерода, не содержащему заместителя, так как в этом случае энергия активации и стерические затруднения меньше, а образующийся радикал более стабилен, чем в случае присоединения к атому углерода, содержащему заместитель. В стироле π -электроны двойной связи и π -электроны бензольного кольца находятся в сопряжении.

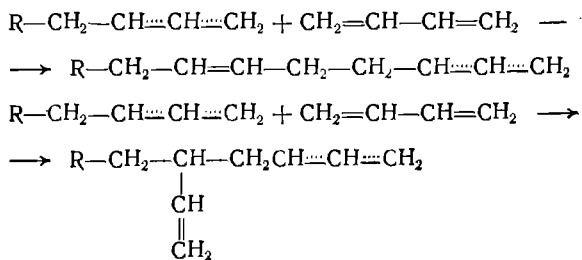
При полимеризации стирола рост полимерной цепи происходит по правилу «голова к хвосту»



При полимеризации диенового мономера, например бутадиена, свободный радикал инициатора присоединяется к первому атому углерода с образованием относительно стабильного аллильного радикала, в котором неспаренный электрон сопряжен с двойной связью:



В дальнейшем молекулы бутадиена присоединяются в основном к четвертому атому углерода, так как в бутадиене облако π -электронов концентрируется преимущественно в области кратных связей. Однако вследствие делокализации неспаренного электрона и близкого значения энергий активации роста цепей в положениях 1,4- и 1,2- (28,8 и 31,5 кДж/моль соответственно) в некоторой мере образуются и звенья 1,2- [18].



Так, бутадиеновая часть в бутадиен-стирольном каучуке низкотемпературной полимеризации содержит около 80% 1,4-звеньев и около 20% 1,2-звеньев.

Рост полимерной цепи происходит с весьма высокой скоростью. Огромная молекула полимера, состоящая из тысяч молекул мономера, образуется за несколько секунд. Энергия активации роста цепи значительно ниже энергии активации инициирования и составляет примерно 16,4—41,9 кДж/моль. Рост полимерной цепи — экзотермическая реакция.

Скорость образования полимера и величина его молекулярной массы определяются концентрацией начальных активных центров полимеризации.

Практически для превращения взятого количества мономера в полимер требуется некоторое измеримое время. Это объясняется тем, что концентрация свободных радикалов в данный момент недостаточна для мгновенного взаимодействия их со всеми молекулами мономера и что в процессе полимеризации одни полимерные цепи продолжают свой рост, другие — прекращают.

Обрыв цепи. Обрыв полимерной цепи может происходить разными путями: рекомбинацией, диспропорционированием, а также при взаимодействии с примесями или специальными добавками — регуляторами молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера.

Обрыв растущих цепей при радикальной полимеризации наиболее часто происходит путем рекомбинации. В этом случае энергия активации обрыва низкая и составляет не более 12,6 кДж/моль. Реакция диспропорционирования встречается редко.

Свободный радикал инициатора или растущая полимерная цепь (макрорадикал) могут взаимодействовать с неактивными молекулами полимера и отрывать атом водорода, находящийся в середине молекулы. В этом месте возникает возможность присоединения мономера. При этом образуется полимерная цепь, направленная в сторону от основной полимерной молекулы. Это — реакция разветвления полимера. Кроме наличия примесей, на разветвление полимерной цепи влияет увеличение конверсии мономеров, так как столкновение растущих полимерных цепей с молекулами полимера становится более вероятным, чем с молекулами мономера. Разветвление происходит также при повышении температуры полимеризации, так как энергия активации разветвления больше, чем энергия активации роста полимерной цепи (58,8 и 21,0—25,2 кДж/моль соответственно) [19].

Растущая разветвленная полимерная цепь при взаимодействии с другой такой же цепью может образовать одну неактивную молекулу полимера по реакции рекомбинации. У этой молекулы могут повториться несколько раз реакции разветвления и последующего соединения друг с другом. В результате этого возникает полимер с высокой молекулярной массой и микродель, представляющий собой структурированную трехмерную частицу каучука с размером

около 100 нм. Это реакция сшивания, или структурирования, приводящая к ухудшению свойств полимера, крайне нежелательная в производстве каучуков.

Для предотвращения образования структурированного полимера с чрезмерно высокой молекулярной массой обычно прибегают к принудительному обрыву роста полимерной цепи — регулированию молекулярной массы и обрыву процесса полимеризации при определенной конверсии мономеров (около 70%) путем введения стопперов. И тот и другой процесс протекают по механизму свободных радикалов.

В качестве регуляторов молекулярной массы в эмульсионной полимеризации применяются меркаптаны и дисульфиды. Первые образуют активные свободные радикалы путем отрыва атома водорода, вторые распадаются на свободные радикалы по связи —S—S— .

В качестве стопперов применяют гидрохинон, тетраметилтиурамдисульфид, полисульфид натрия, диметилдитиокарбамат натрия и др. Более подробно регулирование молекулярной массы и стоппирование процесса полимеризации описано в главах, посвященных производству эмульсионных бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков.

Сополимеризация. Для придания полимерам необходимых технических свойств широко используется сополимеризация в эмульсии смеси разных мономеров, например, бутадиен — стирол, бутадиен — акрилонитрил и др. Состав бинарного сополимера определяется относительным содержанием мономеров в исходной смеси и способностью их к реакции сополимеризации, выражаемой константами сополимеризации (r_1 и r_2).

Константы сополимеризации мономеров могут иметь разные значения [20].

При $r_1 r_2 = 1$ оба макрорадикала имеют одинаковую активность по отношению к обоим мономерам. Это так называемая «идеальная» сополимеризация, при которой состав сополимера близок к составу исходной смеси мономеров. Примером может служить бутадиен-стирольный каучук, лишь немного обогащенный бутадиеном.

Во всех этих случаях распределение мономерных звеньев по цепи носит случайный, статистический характер, а при $r_1 = r_2 = 0$ происходит правильное чередование мономеров. При этом оба мономера входят в состав сополимера в эквимолекулярных количествах, независимых от состава исходной смеси мономеров. Стремление к чередованию увеличивается по мере уменьшения значений r_1 и r_2 и $r_1 r_2$ от единицы до нуля.

Если различие в активности мономеров очень большое, то для получения сополимера с желаемым составом следует непрерывно вводить в реакционную смесь более активный мономер.

Как правило, активность мономеров и их радикалов в реакциях полимеризации и сополимеризации находятся в обратной зависимости. Стирол способен полимеризоваться с большой

скоростью вследствие смещения облака π -электронов двойной связи к фенильной группе и поляризации молекулы стирола. Радикал стирола малоактивен, так как сопряжение фенильной группы с неспаренным электроном приводит к уменьшению реакционной способности радикала. Активность мономера зависит также от стерических факторов. При наличии двух заместителей в этилене экранируется двойная связь и скорость полимеризации понижается. Виниловый мономер, содержащий заместитель с большим радиусом, например фенил 0,31 нм, и какой-либо другой заместитель, не способен к радикальной полимеризации.

РОЛЬ ЭМУЛЬГАТОРОВ

В процессе эмульсионной полимеризации большое значение имеют поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие образованию эмульсии мономеров и стабилизации образующегося латекса с частицами полимера коллоидной степени дисперсности (30—200 нм).

Дифильность молекул поверхностно-активных веществ определяет специфические свойства водных растворов эмульгаторов. К этим свойствам относятся — способность к агрегации в ассоциаты и ориентации на границе раздела фаз, способность повышать коллоидное растворение (солюбилизация) углеводов, способность к адсорбции из водных растворов поверхностью раздела фаз, понижение межфазного поверхностного натяжения и, как следствие, повышение агрегативной устойчивости дисперсных систем.

В качестве эмульгаторов применяют три основных типа веществ: 1) анионоактивные — соли карбоновых кислот RCOOMe , сульфаты ROSO_3Me , сульфонаты RSO_3Me , адсорбирующиеся на поверхности анионами (COO^- , ROSO_3^- , RSO_3^-) и сообщаемые ей отрицательный заряд; 2) катионоактивные — соли аминов $-\text{NH}_3^+ \text{Гал}^-$; $\text{R}(\text{R}')_2-\text{N}^+ \text{Гал}^-$, адсорбирующиеся на поверхности катионами, сообщая ей положительный заряд; 3) неионные — продукты конденсации окиси этилена с аминами, спиртами, кислотами, адсорбирующиеся на поверхности углеводородной группой.

В практике получения эмульсионных каучуков наибольшее применение получили анионоактивные эмульгаторы. Соли карбоновых кислот используются при полимеризации в щелочных средах, алкилсульфонаты могут применяться в щелочной и кислой средах. Достаточная поверхностная активность при этом достигается при длине углеводородного радикала в 10—20 углеродных атомов.

При определенной концентрации эмульгатора, соответствующей достижению плотной упаковки молекул ПАВ в адсорбционном слое и минимальному поверхностному натяжению на границе раздела фаз, в объеме начинается и заканчивается формирование мицелл, представляющих собой частицы коллоидной (мицеллярной) фазы [21, 22]. Такая концентрация называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Растворы поверхностно-активных веществ представляют собой динамические системы, в которых находятся в равновесии мицеллы и истинно растворенный эмульгатор.

При низких концентрациях поверхностно-активных веществ ($> KKM_1$) мицеллы имеют сферическую форму. С повышением концентрации $> KKM_2$ происходит их ассоциация и образование эллипсоидных, палочкообразных и пластинчатых мицелл. В процессах эмульсионной полимеризации исходная концентрация эмульгатора находится между KKM_1 и KKM_2 .

Мицеллы имеют наружную оболочку из полярных предельно гидратированных и ионизованных групп, что определяет их стабилизирующие свойства.

KKM понижается в присутствии электролитов, при повышении концентрации эмульгатора и увеличении длины его углеводородной цепи, а также при внедрении углеводородов, особенно полярных, в ядро мицеллы при солюбилизации. Солюбилизация наблюдается только при концентрации эмульгатора выше KKM . Растворяющееся вещество проникает в мицеллу и может ориентироваться определенным образом. Объем мицеллы увеличивается в 2—3 раза (рис. 1).

В зависимости от полярности углеводорода и типа ПАВ солюбилизация может происходить по разным механизмам. Для анионных ПАВ при стабилизации неполярных соединений (углеводородов) происходит внедрение их молекул между гидрофобными цепями внутри мицелл. При этом расстояние между цепями увеличивается пропорционально количеству солюбилизованного вещества.

При солюбилизации полярных соединений (спирты, нитрилы, амины) происходит внедрение полярной группы в гидратированный адсорбционный слой, а углеводородной части — в ядро мицеллы. При этом образуются смешанные мицеллы. Раствор ПАВ, содержащий какое-либо соединение в солюбилизованном виде, по своим фазовым и термодинамическим характеристикам не отличается от исходного раствора ПАВ и является термодинамически устойчивым (в отличие от эмульсии), так как процесс

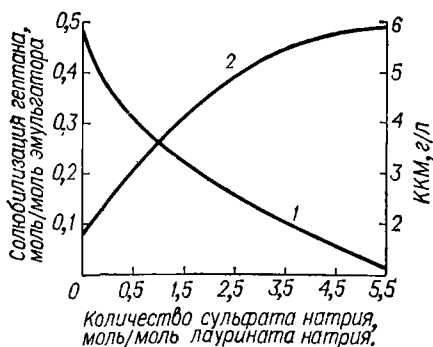


Рис. 1

Влияние электролита на KKM (1) и солюбилизацию (2) гептана в 0,1 М растворе лаурилата натрия.

солюбилизация сопровождается уменьшением свободной энергии системы [21, 23].

Мольная солюбилизация углеводов в интервале концентраций $ККМ_1$ — $ККМ_2$ постоянна и начинает резко возрастать при переходе от сферических к пластинчатым мицеллам.

При наличии избытка углеводов происходит образование капельной эмульсии, стабилизация которой достигается адсорбцией эмульгатора из водного раствора с образованием мономолекулярного адсорбционного слоя, препятствующего коалесценции капель. При этом на границе раздела фаз возможно формирование жидко-кристаллических структур (мезофаз), сопровождающееся скачкообразным повышением вязкости и одновременно повышением агрегативной устойчивости системы [24—27]. Считают, что избыток эмульгатора над адсорбционным слоем на поверхности капель образует мицеллярную структуру, обладающую вязкоэластичностью и эффектом самоотверждения. Подобное поведение эмульсионных систем объясняется квазиспонтанным образованием на границе раздела фаз углеводородный раствор — ПАВ термодинамически устойчивых ультрамикрoэмульсий прямого и обратного типов, что, по-видимому, оказывает основное влияние на обеспечение агрегативной устойчивости таких систем.

Таким образом, стабильность истинных эмульсий определяется электростатическим отталкиванием двойных ионных слоев и появлением структурно-механического барьера, обусловленного высокой структурной вязкостью адсорбционных слоев.

Устойчивость эмульсии зависит от многих условий: количества эмульгатора и электролита, количества, плотности и полярности эмульгируемой жидкости, рН раствора эмульгатора, способа перемешивания, температуры и пр. Повышение концентрации эмульгатора в водном растворе и наличие в нем некоторого количества электролита повышают устойчивость эмульсии.

Эмульсии полидисперсны, капли имеют различный размер — от 0,1 до 1,0 мкм и выше, в отличие от размера солюбилизированных мицелл, размеры которых 5—20 нм.

При эмульгировании какой-либо жидкости в растворе анионоактивного эмульгатора образуется эмульсия прямого типа масло — вода, в отличие от обратного — вода — масло. В производстве эмульсионных каучуков пользуются эмульсией только прямого типа.

ТОПОГРАФИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ

Эмульсия мономеров в процессе полимеризации претерпевает глубокие изменения и постепенно превращается в дисперсию полимера — латекс. Возникающие при этом частицы полимера набухают и растворяются в мономерах, образуя так называемые полимер-мономерные частицы.

Эмульсия и латекс являются гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, в которых реакция поли-

меризации может протекать в разных местах: в водном растворе эмульгатора, каплях мономера, полимер-мономерных частицах, на поверхности раздела фаз и т. д.

Главным вопросом механизма эмульсионной полимеризации является вопрос о том, в каких местах гетерогенной системы протекают элементарные реакции.

Развитие представлений о мицеллярной структуре и солюбилизации в водных растворах поверхностно-активных веществ привело к выводу, что полимеризация коллоидно-растворенного мономера начинается в мицеллах мыл и затем протекает в полимер-мономерных частицах [28—31]. Эти представления легли в основу математической модели и теории эмульсионной полимеризации, развитой Смитом и Эвартом [32, 33].

Медведев на основании большого экспериментального материала и имеющихся опубликованных данных о роли коллоидной растворимости мономеров в процессе полимеризации предложил его топографию в зависимости от природы изученных к тому времени мономеров [34, 35—37]. Под действием инициатора, растворимого только в мономере, независимо от растворимости последнего в воде, полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора, содержащих и мономер и инициатор. То же относится и к мономерам, нерастворимым в воде (бутадиен, изопрен, стирол, винилхлорид, винилиденхлорид и др.). При полимеризации мономеров, хорошо растворимых в воде (например, таких, как акрилонитрил), или частично растворимых в воде (метилакрилат, метилметакрилат и др.) процесс может начинаться в водной фазе в присутствии водорастворимых инициаторов процесса и частично, в зависимости от полярности мономера, в мицеллах эмульгатора. Для мономеров с высокой растворимостью в воде преобладающим является образование растущих полимерных цепей в водном растворе.

При определенной величине макроцепи происходит агрегация макромолекул, их выпадение из раствора и стабилизация молекулами поверхностно-активных веществ, в результате чего формируются полимер-мономерные частицы, в которых затем протекает полимеризация.

Дальнейшее развитие описанных представлений нашло отражение в работах других исследователей. Так, принимается, что вокруг капель эмульсии мономеров спонтанно образуются ультрамикрoэмульсии, размер которых близок к размеру частиц латекса. Эти ультрамикрoэмульсии рассматриваются как мицеллярные растворы с солюбилизацией воды — жидкокристаллическая мезофаза в системе эмульгатор — вода — мономер. Наличие их на поверхности раздела фаз обуславливает существование структурно-механического барьера стабилизации эмульсий. Считается, что капли ультрамикрoэмульсий являются зоной протекания реакции полимеризации [26].

В последнее время обращено внимание на давно известный факт — образование латекса при полимеризации смеси мономер —

вода под влиянием персульфата калия в отсутствие эмульгатора. Принимается, что при этом образуется низкомолекулярный полимер (олигомер), содержащий сульфогруппы и обладающий поверхностной активностью. Считается, что этот полимерный эмульгатор, растворяющийся или набухающий в мономере, образует частицы, в которых происходит дальнейшая полимеризация [38]. Однако этот вид полимеризации без эмульгатора является частным случаем.

Из многих направлений в изучении топографии полимеризации в эмульсиях наиболее признанными являются теория Смита — Эварта и теория Медведева, которые дополняют друг друга. Теория Смита — Эварта в большей степени отражает кинетические особенности изменения дисперсности системы; теория Медведева объясняет топографические особенности полимеризации, протекающей в адсорбционных слоях полимер-мономерных частиц.

По теории Смита — Эварта принимаются следующие допущения: а) обрыв двух свободных радикалов в полимер-мономерной частице происходит мгновенно; б) каждая активная частица в любой момент времени содержит только один свободный радикал, так как при проникновении второго радикала частица дезактивируется вследствие реакции рекомбинации; в) средняя стационарная концентрация радикалов в частице составляет половину исходной концентрации; г) диффузия мономера из капель эмульсии в полимер-мономерную частицу не лимитирует процесс полимеризации.

При этих допущениях на примере полимеризации стирола в эмульсии персульфатом калия выведено уравнение суммарной скорости полимеризации при невысокой конверсии мономеров

$$v = \frac{1}{2} k_p [M] N \quad (1)$$

где v — скорость полимеризации; k_p — константа скорости роста полимерной частицы; $[M]$ — концентрация мономера в частице и N — число полимерных частиц.

Скорость полимеризации определяется в основном количеством полимер-мономерных частиц, образующихся в мицеллах эмульгатора, и постоянством концентрации в них мономера.

По мере протекания полимеризации в мицеллы диффундирует мономер из капель эмульсии, размер которых уменьшается во времени, а размер мицелл увеличивается вследствие образования в них полимера. Возникающие полимер-мономерные частицы адсорбируют эмульгатор из водного раствора, поверхностное натяжение которого повышается. При конверсии мономеров 15—20% практически весь эмульгатор переходит из водного раствора на поверхность полимер-мономерных частиц, а при конверсии мономеров 50—60% исчезают капли мономера.

Теория Смита — Эварта описывает также процесс образования частиц латекса. При этом допускается, что 1 г эмульгатора на границе раздела фаз занимает одну и ту же площадь, незави-

ности от того, находится ли эмульгатор в мицеллах или адсорбирован на поверхности полимер-мономерных частиц. Для числа частиц предложено следующее уравнение:

$$N = K \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (2)$$

где N — число частиц в единице объема; K — константа; ρ — скорость проникновения свободных радикалов из водной фазы в мицеллу; μ — скорость роста объема частицы латекса; a_s — площадь, занимаемая одним граммом эмульгатора в мицеллярном состоянии при его адсорбции на частицах; S — количество эмульгатора в единице объема водной фазы, г/см³.

Теория Смита — Эварта не свободна от недостатков. Из уравнения (1) следует, что «скорость на частицу» v/N для данного мономера и данной температуры должна быть величиной постоянной. Однако при большом числе частиц в единице объема наблюдаются отклонения от пропорциональности между v и N , т. е. величина v/N является непостоянной.

Допущение о том, что рекомбинация двух свободных радикалов в одной частице происходит мгновенно, недействительно для крупных частиц и не распространяется на высокие конверсии мономеров, при исчезновении капель мономеров.

По теории Смита — Эварта среднее число свободных радикалов на одну полимер-мономерную частицу составляет 0,5. Однако частицы, в зависимости от их размера, могут захватывать более одного радикала, т. е. содержание их в частице может превышать 0,5. В этом случае скорость полимеризации будет повышаться и уже не будет подчиняться уравнению (1). Это уравнение также неприменимо к водорастворимым мономерам.

Медведев с сотрудниками обратили внимание на изменение скорости полимеризации и числа полимер-мономерных частиц в зависимости от конверсии мономеров и отметили, что теория Смита — Эварта не учитывает влияния адсорбционных слоев эмульгатора на скорость протекания элементарных реакций полимеризации. Количество частиц с конверсией мономеров резко уменьшается, средний диаметр их пропорционален степени конверсии, в то время как общая поверхность частиц остается постоянной. По теории Медведева скорость полимеризации обусловлена большой скоростью образования свободных радикалов инициатора и снижением энергии активации распада инициатора полимеризации в слоях эмульгатора на поверхности раздела фаз. При изучении кинетики полимеризации показано, что скорость полимеризации линейно зависит от суммарной поверхности всех полимер-мономерных частиц. Это позволяет считать, что полимеризация протекает в адсорбционных слоях эмульгатора, в которых концентрация мономера и инициатора является наибольшей. Адсорбционные слои эмульгатора определяют не только устойчивость системы, но и скорость образования радикалов и место протекания полимеризации.

По теории Медведева существует три типа зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора. При использовании маслорастворимых инициаторов полимеризации скорость пропорциональна концентрации эмульгатора в водной фазе в первой степени:

$$v = k_1 [M] [S] [I]^{1/2} \quad \bar{p} = k'_1 [M] [I]^{-1/2}$$

где v — скорость полимеризации; $[M]$ — концентрация мономера в эффективном объеме латексных частиц; $[S]$ — концентрация эмульгатора в водной фазе; $[I]^{1/2}$ — концентрация инициатора в зоне пограничных слоев, $[I]^{-1/2}$ — концентрация инициатора в водной фазе; $\bar{p}$ — средняя степень полимеризации; k_1 , k_2 , k'_1 и k'_2 — константы.

Второй случай характеризуется зависимостью скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в степени $1/2$, в особенности при образовании свободных радикалов инициатора в водной фазе:

$$v = k_2 [M] [S]^{1/2} [I]^{1/2} \quad \bar{p} = k'_2 [M] [S]^{1/2} [I]^{-1/2}$$

Третий случай — зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора до определенной ее величины выражается прямой, а в дальнейшем — не зависит от концентрации эмульгатора.

Основные положения теории Медведева были развиты в других работах, в которых считается, что зоной реакции полимеризации является мономолекулярный слой квазикристаллической структуры, образованный эмульгатором и мономером. В этом слое молекулы эмульгатора образуют систему микрокапилляров, представляющих в поперечнике шестигранники. Капилляры, строение которых определяется природой эмульгатора и условиями полимеризации, являются своеобразными ячейками — местом протекания элементарных реакций полимеризации. Приведенные взгляды подтверждены кинетическими уравнениями, выражающими зависимость скорости и степени полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора при полимеризации хлоропрена [39]. Принимается, что все стадии полимеризации: иницирование, рост и обрыв полимерных цепей — происходят в адсорбционных слоях эмульгатора, независимо от растворимости всех компонентов в воде.

Новые экспериментальные данные подтверждают представления Медведева о протекании полимеризации вблизи адсорбционных слоев полимер-мономерных частиц [40, 41]. Предложена гетерогенная модель полимеризации, согласно которой растущая полимер-мономерная частица состоит из обогащенного полимером ядра, окруженного насыщенной мономером оболочкой, которая является основной зоной полимеризации в частице.

При изучении механизма полимеризации в эмульсиях обычно принято считать, что процесс полимеризации не может протекать в каплях эмульсии из-за их относительно крупных размеров

(3—5 мкм). Однако в одной из последних работ на примере полимеризации стирола с применением персульфата калия показано, что если размер капель составляет 0,7 мкм и меньше, то они становятся основным местом инициирования полимеризации [42].

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Литературные сведения о кинетике цепной радикальной полимеризации относятся преимущественно к полимеризации в массе и растворе, так как изучение кинетики эмульсионной полимеризации затруднено вследствие гетерогенности и поликомпонентности системы.

Кинетические исследования обычно проводят при низкой конверсии мономеров, чтобы избежать необходимости учета реакций разветвления полимеров. Принимается принцип квазистационарного состояния, при котором скорость образования начальных активных центров полимеризации равна скорости обрыва цепи путем рекомбинации.

Можно привести данные, полученные при изучении кинетики полимеризации стирола в эмульсии под влиянием персульфата калия, перекиси бензоила и гидроперекиси *трет*-бутилизопропилбензола при 50 °C. В качестве эмульгаторов использовались алкилсульфонат и лаурат натрия. При этом установлены следующие закономерности [43].

При применении персульфата калия и 1% эмульгатора начальный участок кривой удовлетворяет уравнению $v = k[I]^{1/2}$, где $[I]$ — концентрация инициатора (% от массы водной фазы). В интервале 0,6—3,0% персульфата калия скорость полимеризации не изменяется, а молекулярная масса полистирола понижается.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при применении 0,1% персульфата калия описывается также уравнением $v = k[S]^{1/2}$, где $[S]$ — концентрация эмульгатора (% от массы водной фазы). С увеличением количества эмульгатора увеличивается скорость полимеризации и молекулярная масса полистирола.

Переход от сферических к пластинчатым мицеллам (изменение коллоидной структуры водных растворов ПАВ) отражается на кинетических закономерностях полимеризации стирола [44, 45]. Вместе с тем структура мономера также отражается на кинетических закономерностях полимеризации, что подтверждается различными кинетическими закономерностями, например, для стирола и изопрена.

Энергия активации полимеризации стирола составляет 58,8 кДж/моль.

При иницировании перекисью бензоила в присутствии алкилсульфоната натрия скорость полимеризации линейно возрастает с увеличением концентрации эмульгатора до 5—6%.

При применении гидроперекиси *трет*-бутилизопропилбензола наблюдается линейное соотношение между скоростью полимеризации и концентрацией эмульгатора (до 1,5%). Общая энергия

активации полимеризации стирола составляет 67 кДж/моль. Скорость полимеризации и молекулярная масса полистирола зависят от pH раствора эмульгатора.

В кислой среде до $\text{pH} = 4$ скорость полимеризации повышается и затем понижается в области $\text{pH} \approx 7$. В щелочной среде скорость полимеризации возрастает с повышением pH. Молекулярная масса полистирола, получаемого при $\text{pH} = 4$, понижается, а при $\text{pH} > 7$ остается постоянной.

Кинетика полимеризации зависит от условий ее проведения. Если заранее определены оптимальные количества инициатора, эмульгатора и других компонентов и если в исходных продуктах отсутствуют вредные примеси, то процесс полимеризации протекает с постоянной скоростью без индукционного периода и в конце затухает вследствие уменьшения содержания мономера и израсходования инициатора полимеризации (рис. 2, кривая 1). Это наиболее типичная кривая полимеризации в эмульсии.

Если в реакционной смеси содержатся замедлители полимеризации, например *m*-динитробензол, то общая скорость полимеризации понижается (рис. 2, кривая 2).

Если в реакционной смеси содержатся примеси, замедляющие полимеризацию в начальный период, то процесс полимеризации протекает по S-образной кривой, на которой имеется участок стационарной скорости (рис. 2, кривая 3).

Если в реакционной смеси содержатся ингибиторы полимеризации, то появляется индукционный период. Процесс полимеризации может начаться только после его исчезновения при условии достаточного наличия инициатора, оставшегося после реакции взаимодействия его с ингибитором (рис. 2, кривая 4).

Если при полимеризации получается высокая вязкость системы, препятствующая рекомбинации растущих полимерных цепей, то процесс полимеризации протекает с самоускорением и образованием микрогеля в полимере. Это так называемый *гель-эффект* (рис. 2, кривая 5), особенно проявляющийся при высокой конверсии после исчезновения капель мономеров.

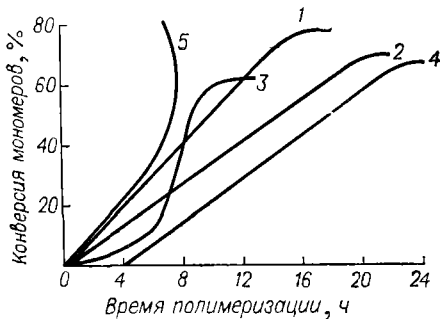


Рис. 2

Кинетика полимеризации:

1 — постоянная скорость; 2 — замедленная скорость; 3 — переменная скорость; 4 — индукционный период; 5 — самоускорение.

Полимеризация в водных эмульсиях имеет особенности, одной из которых является увеличение скорости процесса по отношению к полимеризации в массе. Многие параметры, определяющие скорость полимеризации в эмульсии и в массе, являются одинаковыми, но в эмульсии скорость полимеризации связана еще с природой и количеством эмульгатора, рН его раствора, степенью дисперсности эмульсии и окислительно-восстановительных систем, не каждая из которых может быть использована для проведения полимеризации в массе.

Известно немало данных о влиянии различных факторов на скорость полимеризации, полученных при разработке практических систем эмульсионной полимеризации. Эти данные не всегда сопоставимы из-за проведения опытов в разных условиях.

Считается, что одной из причин более высокой скорости полимеризации в эмульсиях, чем в массе, является меньший обрыв растущих полимерных цепей, находящихся в частице латекса, защищенной эмульгатором.

В настоящее время почти отсутствуют сведения о сравнении скоростей полимеризации в массе и эмульсии, полученные в строго сопоставимых условиях. Имеются лишь отдельные данные, свидетельствующие о более низкой энергии активации реакций полимеризации и инициирования в эмульсии [46—48], обусловленные влиянием ПАВ на коллоидную структуру систем (табл. 1).

В табл. 2 показано влияние природы инициатора на увеличение скорости инициирования полимеризации в эмульсии по сравнению с полимеризацией в массе. Скорость инициирования полимеризации вычислялась по уравнениям гомогенной кинетики.

Из приведенных данных видно, что природа инициатора оказывает существенное влияние на скорость полимеризации в эмульсии. Наибольшие изменения скорости инициирования наблюдаются в тех случаях, когда инициатор полимеризации может концентрироваться в поверхностных слоях. Можно полагать, что

Таблица 1

Энергия активации реакций инициирования и полимеризации стирола в «массе» и эмульсии

Инициатор	Среда	Энергия активации полимеризации, ккал/моль	Энергия активации инициирования, ккал/моль
Перекись бензоила	«Масса»	21	25
	Эмульсия, в качестве эмульгатора — некаль *	17	21
Гидроперекись кумола	«Масса»	17—18	26
	Эмульсия, в качестве эмульгатора — некаль *	15	20

* Некаль — натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты.

Таблица 2

Коэффициент $\alpha = \frac{v_{\text{ин. эм}}}{v_{\text{ин. м}}}$ для различных инициаторов полимеризации стирола

Температура полимеризации 60 °С, эмульгатор некаль (1%), соотношение фаз 1:9

Инициатор	$C_{\text{ин}},$ моль/л	α	Инициатор	$C_{\text{ин}},$ моль/л	α
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	28,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOON}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,01	14 200
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	15,7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OON}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,01	7 400
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	10,2	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{OON}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,01	3 200
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	6,5	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{OON}$ $\quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,01	720
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	1,05	 $\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{OON}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,01	610
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	1,04			
$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	0,1	1,01			

более высокие скорости инициирования полимеризации в эмульсиях обусловлены полярностью молекулы инициатора, адсорбцией и ориентацией в поверхностных слоях эмульгатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландина В., Березан К., Добромислова А., Догадкин Б. А., Лапук М. Г. Извест. АН СССР, сер. Хим. 1936, № 5, с. 397, 423.
2. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., «Наука», 1972. 238 с.
3. Немцов М. С., Радченко И. И., Фишер С. Л. Хим. наука и пром. 1957, т. 11, № 3, с. 306.
4. Marvel C. S., Shilds D. J. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2289—90.
5. Белоновская Г. П., Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 1478; 1957, с. 61.
6. Brown K. W., Bawn C. N., Hansen E. B. e. a. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 5, p. 1073—1079.
7. Прибл Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с чешск. М., ИЛ, 1960. 580 с.
8. Дятлова Н. М., Ластовский Р. Н. «Успехи химии», 1965, т. 34, № 7, с. 1154.
9. Куценко Б. Е., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А. Высокомол. соед., 1959, № 1, с. 1830.

10. Kollhoff J. M., Mechan E. J. J. Polym. Sci., 1952, v. 9, № 3, p. 343—364.
11. Kollhoff J. M., Mechan E. J. J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 1, № 2, p. 200.
12. Miller J. A., Dienn H. S. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 5, p. 1065—1073.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. Изд. 2-е, М., «Наука», 1966. 300 с.
14. Цурута Тэйдзи. Реакции получения синтетических полимеров. Пер. с японского под ред. А. М. Сергеева. М., Госхимиздат, 1963, 196 с.
15. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. М., «Мир», 1974. 615 с.
16. Голдин Т. Химия и технология полимерных материалов. Пер. с англ. под ред. Н. Т. Романченко. М., ИЛ, 1963. 666 с.
17. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. А. Химия и технология синтетических каучуков. Л., «Химия», 1970. 527 с.
18. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 390 с.
19. Гречановский В. А. «Успехи химии», 1969, т. 38, № 12, с. 2194—2219.
20. Хэм Дж. Сополимеризация. Пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова, М., «Химия», 1971. 615 с.
21. Ребиндер П. А. Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 9—29.
22. Шинода К., Накачава Т. и др. Солюбилизация поверхностно-активных веществ. Пер. с англ. под ред. А. Б. Таубмана и С. А. Никитиной. М., «Мир», 1966; Эмульсии. Пер. с англ. под ред. А. А. Абрамзона. Л., «Химия», 1972. 415 с.
23. Маркина З. А. В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 239—248; Маркина З. А., Ребиндер П. А. и др. ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 918.
24. Barry B. W., J. Coll. Interf. Sci., 1970, v. 32, p. 551.
25. Triberg S., Mauclell J. J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, v. 47, p. 149.
26. Никитина С. А., Спиридонова В. А., Мочалова О. С. В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 268—276.
27. Robins D., Thomas S. J. Coll. Interf. Sci., 1968, v. 26, 405—407, 472.
28. Harkins W. D. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 1428—1444.
29. Harkins W. D. J. Polymer. Sci., 1950, № 5, p. 217—251.
30. Юрженко А. И. ЖОХ, 1946, № 16, с. 1171.
31. Юрженко А. И., Минц С. ДАН СССР, 1947, т. 55, с. 339.
32. Smith W. V., Ewart R. W. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 592—599.
33. Smith W. V. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3695—3702.
34. Медведев С. С. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., «Наука», 1968, с. 5—17.
35. Медведев С. С., Хомиковский П. М. и др. Проблемы физ. химии, 1958, т. 1, с. 5.
36. Хомиковский П. М. «Успехи химии», 1959, т. 28, с. 547—575.
37. Хомиковский П. М., Медведев С. С. Труды 3-й конференции по коллоидной химии. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 440—449; Van der Hoff B. M. E. Adv. Chem. Ser., 1962, v. 34, p. 6.
38. Roe Ch. Polymer Colloid. Ed. R. M. Fitch. N. Y.-London, 1971, p. 39.
39. Мелконян Л. Г. Арм. хим. ж., 1968, № 21, с. 187; 1969, № 22, 873, с. 1062; 1970, № 23, с. 9.
40. Луговицкий В. И. ВМС, 1973, т. 15А, № 4, с. 715.
41. Grantio M., Williams D. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, A-1, p. 2617—2624.
42. Ugelstand J., El. Aasser, Van der Hoff J. W. J. Polymer Sci., Pol. Lett. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 503.
43. Бережной Г. Д., Хомиковский П. М., Медведев С. С. ВМС, 1960, № 1, с. 141; 1961, № 12, с. 1839.
44. Horff H., Fakla J. Brit. Polym. J., 1970, v. 2, p. 40.
45. Рябова М. С., Береснев В. Н., Смирнов Н. И. ЖПХ, 1972, № 45, с. 162—166; 1973, № 46, с. 2052—2057, 2663—2667.
46. Иванчев С. С. и др. ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 593—596.
47. Иванчев С. С., Соломко Н. М., Юрженко А. И. Укр. хим. ж., 1965, № 31, с. 603—607.
48. Иванчев С. С., Юрженко А. И., Галибей В. И. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1159—1162.

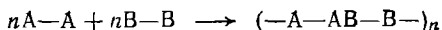
Синтез полимеров методом поликонденсации представляет большое практическое значение в производстве разнообразных синтетических материалов. Этим методом получают многие типы пластмасс, волокон и каучуков.

К поликонденсационным процессам ранее относили реакции образования полимеров путем взаимодействия полифункциональных мономеров с выделением низкомолекулярных продуктов. Однако такое определение не охватывает все известные в настоящее время процессы данного типа. Так, образование типичных конденсационных полимеров — полиуретанов и полимочевин — из диизоцианатов и диолов или соответственно диаминов протекает без выделения низкомолекулярных продуктов. Более правильно при определении процесса поликонденсации учитывать особенности механизма образования полимера. Поэтому целесообразно рассматривать поликонденсацию как процесс получения высокомолекулярных соединений путем взаимодействия полифункциональных мономеров, протекающий по ступенчатому механизму.

МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Поликонденсация осуществляется в растворе, расплаве, твердой фазе, а также на границе раздела фаз. Независимо от способа поликонденсации в реакции участвуют:

а) два или более полифункциональных мономеров, каждый из которых содержит только один тип функциональных групп



б) один мономер, содержащий различные типы функциональных групп



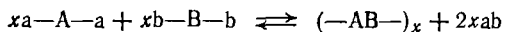
Например, полиамиды можно получить взаимодействием диаминов с дикарбоновыми кислотами [1] или поликонденсацией аминокислот [2; 3, с. 45].

В зависимости от строения исходных мономеров и условий проведения реакции поликонденсации процесс может быть равновесным (обратимым) или неравновесным (практически необратимым) [4, с. 127].

Равновесная поликонденсация является классическим способом синтеза полимеров. Основным ее признаком является наличие

* В зарубежной литературе поликонденсационные процессы называют иногда конденсационной или ступенчатой полимеризацией [1, с. 418; 2, v. 13, p. 1; 3, с. 11]. В отечественной литературе процессы ступенчатой полимеризации в настоящее время относят к поликонденсационным.

деструктивных реакций, приводящих к разложению образовавшегося полимера под влиянием низкомолекулярных продуктов реакции или мономеров [5, 6]:



Наиболее полно исследованы процессы образования полиамидов и полиэфиров при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминными или, соответственно, гликолями [4, с. 13].

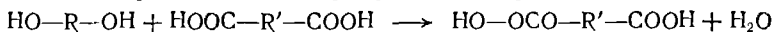
Равновесную поликонденсацию можно проводить в растворе или расплаве. Несмотря на то, что последний способ длителен и требует применения высоких температур, он широко используется в тех случаях, когда необходимо получить конечный продукт с минимальным содержанием примесей. Например, рекомендуется олигомерные полиэфиры, применяемые для синтеза полиуретанов взаимодействием их с диизоцианатами, получать в отсутствие растворителей, которые могут служить источником попадания примесей [7, с. 727].

Неравновесная поликонденсация является сравнительно новым и недостаточно изученным процессом. Реакции неравновесной поликонденсации, в свою очередь, можно разделить на две группы:

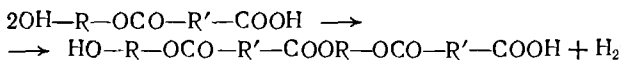
а) реакции, идущие с большой скоростью при таких температурах, когда не могут протекать обменные процессы между образующимся полимером и низкомолекулярными продуктами. Например, образование полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов в условиях межфазной поликонденсации или в растворе;

б) реакции, при которых образующиеся полимеры являются достаточно стойкими в условиях данного процесса к деструктивным превращениям. Например, получение различных полимеров путем дегидрополиконденсации (образование полиина при окислении ацетилена), полирекомбинации (образование полимера из дифенилметана в присутствии перекиси *трет*-бутила) и полициклизации (поликонденсация гидразина с дикарбоновыми кислотами) [5, 8, с. 13; 9, с. 169].

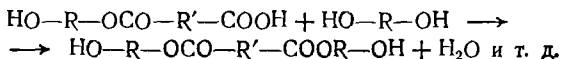
При поликонденсации, в отличие от полимеризации, нарастание молекулярной массы полимера происходит ступенчато. Например, при синтезе сложного полиэфира из гликоля и дикарбоновой кислоты на первой стадии образуется димер



Далее, при взаимодействии двух молекул димера получается тетрамер



а при взаимодействии димера с непрореагировавшим мономером — тример:



Скорость поликонденсации является суммой скоростей реакций между молекулами различных размеров [3, с. 46].

Предполагается, что реакционная способность обеих функциональных групп бифункционального мономера одинакова и не зависит от его молекулярной массы [3, с. 46; 9, с. 34]. Это предположение подтверждается тем, что константы скоростей многих реакций не зависят от продолжительности процесса и молекулярной массы полимера. Так, константы скорости реакции полиоксиэтилена (молекулярная масса 393) с концевыми гидроксильными группами и 1-бутанола с фенилизоцианатом составляют соответственно $1,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,7 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) [10]. Однако имеются экспериментальные данные, противоречащие этому. Было изучено влияние молекулярной массы линейных сложных полиэфиров с концевыми гидроксильными группами в диапазоне 400—3000 на скорость реакции их с фенилизоцианатом. При этом установлено, что реакционная способность диэтиленгликольадипината зависит от длины цепи. Константа скорости реакции резко меняется в области молекулярных масс от 400 до 1500 и асимптотически приближается к постоянной величине в диапазоне молекулярных масс от 1500 до 3000 (рис. 1). Установленные закономерности авторы связывают с возрастанием концентрации меж- и внутримолекулярных водородных связей с ростом молекулярной массы полиэфира [11].

Предполагается, что реакционная способность концевых функциональных групп соединений, отличающихся молекулярными массами, может быть различной в тех случаях, когда способны образовываться ассоциаты с участием концевых групп.

В ароматических полифункциональных соединениях функциональные группы различаются по реакционной способности, что связано со спецификой химического строения этих соединений, для которых, как известно, характерно взаимное влияние заместителей, находящихся в одном и том же ядре [9, с. 35]. Это хорошо видно на примере 2,4-толуилendiизоцианата, применяемого для синтеза полиуретанов [3, с. 62]. Различие в реакционной способности обеих функциональных групп может быть связано с несколь-

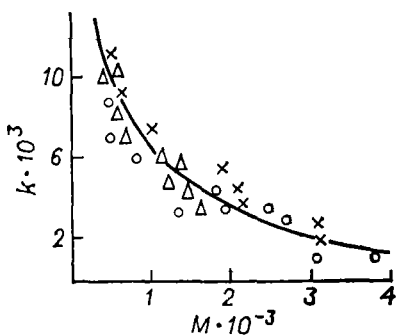


Рис. 1

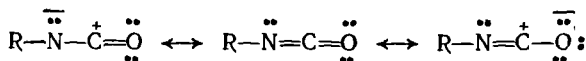
Зависимость константы скорости реакции фракций полиэфира с фенилизоцианатом от молекулярной массы:

Δ — молекулярная масса 720. $\times$ — молекулярная масса 1380. $\circ$ — молекулярная масса 2000.

кими факторами. В реакции 2,4-толуилендиизоцианата с бутанолом метильный заместитель дезактивирует изоцианатную группу, повышая ее электроотрицательность, причем этот эффект сильнее в том случае, когда заместитель находится в орто-положении к ней. Одна изоцианатная группа повышает активность другой за счет электронооттягивающего эффекта.

После того как первая изоцианатная группа прореагировала, константа скорости реакции второй снижается на целый порядок [12, с. 194].

В 2,4-толуилендиизоцианате *п*-изоцианатная группа более чем в 10 раз реакционноспособнее *о*-изоцианатной [3, с. 64]. Влияние заместителей на реакцию поликонденсации диизоцианата с гидроксилсодержащими соединениями становится более понятным при рассмотрении резонансных структур изоцианатной группы:



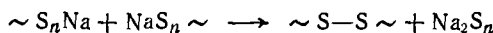
Введение полярных заместителей в ароматическое ядро изоцианата (атомов галогенов, нитрогрупп и других) повышает его реакционноспособность при взаимодействии с гликолями, вследствие электронооттягивающего эффекта и повышения положительного заряда у атома азота изоцианатной группы.

Напротив, в случае введения таких заместителей, как алкильные и аминогруппы, возрастает отрицательный заряд у атома азота и реакционная способность ароматического изоцианата по отношению к гликолям уменьшается. Большое влияние на протекание реакций бифункциональных соединений оказывают также стерические факторы [13].

Стадия роста цепи является основной в процессе поликонденсации. Она определяет главные характеристики образующегося полимера: молекулярную массу, состав сополимера, распределение по молекулярным массам, структуру полимера и другие свойства. Прекращение роста цепи макромолекулы может происходить под влиянием физических факторов, например, в результате увеличения вязкости системы, экранирования реакционных центров цепи, сворачивание ее в «плохом» растворителе и других. При прекращении роста реакционный центр сохраняет химическую активность, однако, как правило, не имеет подвижности, необходимой для протекания реакции [14]. Другой причиной является образование однотипных, не взаимодействующих функциональных групп на обоих концах полимерной цепи за счет избытка одного из мономеров. На этом принципе основан один из способов регулирования молекулярной массы полимеров (синтез сложных полиэфиров, полиамидов и др.).

Иная картина наблюдается в том случае, когда применение избытка одного из мономеров приводит к образованию однотипных функциональных групп, способных реагировать между собой. Так, в процессе получения высокомолекулярных полисульфидных полимеров (тиоколов) один из мономеров (тетрасульфид натрия)

применяется в избытке. При этом молекулярная масса образующегося продукта достаточно высока — более 200 000. Это связано с тем, что на концах молекул образуются однотипные функциональные группы — S_nNa , которые легко взаимодействуют между собой со скоростью, близкой к скорости ионной реакции, что приводит к получению полисульфидов с высокой молекулярной массой:



По этой же причине в процессе получения полисульфидных полимеров невозможно выделить промежуточные продукты с низкой степенью поликонденсации (ди-, тримеры и так далее).

Наиболее важной реакцией обрыва является взаимодействие реакционных центров растущих полимерных цепей с монофункциональными соединениями.

Знание закономерностей, приводящих к обрыву растущей цепи, очень важно, так как от соотношения скоростей роста и обрыва зависит величина молекулярной массы полимера.

Поликонденсация сопровождается рядом побочных процессов, к которым прежде всего относятся деструктивные реакции, протекающие вследствие взаимодействия выделяющихся низкомолекулярных продуктов с полимером (например, гидролиз), а также с мономером (например, ацидолиз, алкоголиз в случае этерификации; изоцианолиз, в случае образования полиуретанов; аминолит при синтезе полиаминов и др.) [15, с. 55—70; 16, с. 452; 17, т. 2, с. 348].

Для многих поликонденсационных полимеров характерны реакции межцепного обмена. Они могут протекать по двум различным механизмам: 1) взаимодействие концевых функциональных групп одной макромолекулы с внутренним звеном другой; 2) взаимодействие между двумя внутренними функциональными группами.

По механизму 1 протекают реакции тиол-дисульфидного обмена в полисульфидах с концевыми меркаптанными группами, а по механизму 2 — обмен между полисульфидными связями с различной степенью полисульфидности в этих же полимерах [16, с. 488].

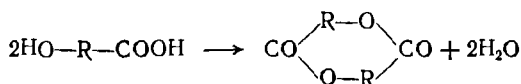
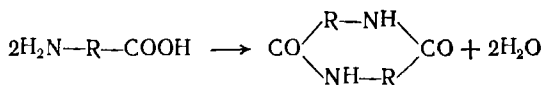
В сложных полиэфирах происходит межцепной обмен по обоим механизмам между карбоксильной (или гидроксильной) и сложноэфирной группами, а также между сложноэфирными группами макромолекул. Эти реакции осуществляются, как правило, под влиянием катализаторов и при повышенной температуре.

Межцепной обмен в конденсационных полимерах имеет большое практическое значение. Таким способом можно получать сополимеры различной структуры [16, с. 488].

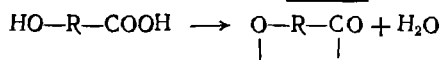
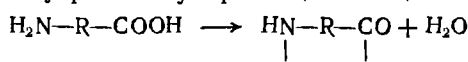
К побочным реакциям, протекающим при поликонденсации, относится также образование циклических соединений. Циклизация является результатом внутримолекулярного взаимодействия

реакционных центров бифункциональных мономеров. Образование колец возможно как при реакции по типу $A-B$, так и по типу $A-A + B-B$ [3, с. 70].

Мономеры типа $A-B$, например, amino- или гидроксикислоты, образуют циклический амид (лактам) или сложный эфир (лактон) в результате циклической димеризации

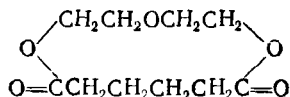


или внутримолекулярной циклизации мономеров



Для мономеров типа $A-A$ также могут наблюдаться аналогичные реакции.

При поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой нами был выделен циклический димер структуры:



Циклообразование не наблюдается, если мономеры типа $A-A$ содержат функциональные группы, которые не реагируют друг с другом, например две гидроксильные или две аминогруппы [3, с. 65].

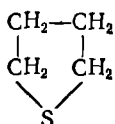
Соотношение между реакциями циклизации и линейной поликонденсации определяется в основном строением молекулы мономера и ее геометрией.

Циклы с числом звеньев меньше пяти сильно напряжены вследствие высокого углового напряжения, а именно, больших искажений их валентных углов по сравнению с тетраэдрическим, поэтому циклизация трех- и четырехчленных колец маловероятна. Наименьшую напряженность имеют шестичленные циклы. Возможно также образование пяти- и семичленных циклов. Наличие циклов с большим числом звеньев (более 12) ранее считалось практически маловероятным, ввиду того, что их напряженность примерно равна напряженности линейных полимеров [9, с. 75]. Однако в последнее время было показано, что в зависимости от условий проведения равновесной поликонденсации диэтиленгликоля и адипиновой кислоты в отсутствие катализатора наблюдается образование макроциклов, характеризующихся распределением по молекулярным массам, величина которых изменяется от 200 до 1000 [18].

Процесс циклообразования определяется соотношением термодинамических и кинетических факторов. В случае проведения поликонденсации в растворе уменьшить процесс циклообразования можно увеличением концентрации исходных соединений. К такому же эффекту приводит снижение температуры реакции. Последнее объясняется тем, что энергия активации процесса циклизации обычно больше энергии активации реакции образования линейных полимеров.

Сказанное выше относится в основном к циклическим соединениям, содержащим связи C—C, C—O и C—N. Указанные закономерности справедливы и для других полимерных систем.

В процессе поликонденсации дигалогенидов с полисульфидом натрия, например при взаимодействии тетраметилендихлорида с трисульфидом натрия, образуется тиациклопентан структуры:



На образование циклических моносulfидных соединений в реакциях подобного типа влияет число атомов серы в полисульфиде натрия, структура дигалогенида и концентрация исходных мономеров [19].

В последнее время были выделены циклические соединения с дисulfидными связями, образующиеся в процессе получения жидких тиоколов, с числом членов до 50—60.

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Наиболее хорошо изученными являются процессы получения сложных полиэфиров из дикарбоновых кислот и гликолей. Такие реакции можно назвать самокатализируемыми, в которых дикарбоновая кислота выполняет роль катализатора.

В этом случае уравнение скорости реакции будет иметь следующий вид [3, с. 53]:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad (1)$$

Для типичных процессов поликонденсации в случае равных концентраций двух функциональных групп:

$$\frac{-d[M]}{dt} = k [M]^3 \quad (2)$$

или

$$\frac{-d[M]}{[M]^3} = k dt \quad (3)$$

где $[M]$ — концентрация гидроксильных или карбоксильных групп. После интегрирования получим:

$$2kt = \frac{1}{[M]^2} - \text{const} \quad (4)$$

где $\text{const} = 1/[M_0]^2$; $[M_0]$ — начальная концентрация гидроксильных или карбоксильных групп при $t = 0$.

Вводя в уравнение (4) величину P — степень завершенности реакции для времени t — получим:

$$2[M_0]^2 kt = \frac{1}{(1-P)^2} - \text{const} \quad (5)$$

При обработке экспериментальных данных было установлено, что в области низкой конверсии мономеров в ряде случаев наблюдается отклонение от уравнения (5), однако для высоких степеней превращения оно вполне пригодно, а поликонденсационные полимеры получают именно при высокой конверсии.

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Одной из главных задач синтеза высокомолекулярных соединений является получение полимеров с заданной молекулярной массой. Так как степень поликонденсации зависит от продолжительности реакции, то обрывая реакцию на определенной стадии, можно регулировать молекулярную массу полимера. Однако этот путь не выгоден, так как при этом снижается конверсия. Кроме того, при эквимолекулярном соотношении компонентов образуется нестабильный полимер, так как функциональные группы различной природы могут реагировать друг с другом, что приводит к повышению молекулярной массы полимера.

Наиболее распространенный способ регулирования молекулярной массы — использование одного из мономеров с некоторым избытком; при этом на концах цепи образуются функциональные группы одной природы — мономера, взятого в избытке, — и такой полимер в процессе хранения будет стабильным.

Молекулярную массу полимера можно также изменять добавлением монофункционального мономера в процессе синтеза. При взаимодействии его с растущей полимерной цепью на концах макромолекул не будет функциональных групп [3, с. 72].

При поликонденсации по схеме $nA + nB \rightarrow (AB)_n$ число функциональных групп А и В равно соответственно N_A и N_B , а их отношение $N_A/N_B = q$.

Суммарное число молекул мономеров:

$$\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A \left(1 + \frac{1}{q}\right)}{2} \quad (6)$$

Число макромолекул составляет:

$$\frac{N_A(1-P) + N_B(1-qP)}{2} \quad (7)$$

где P — степень завершенности реакции, или доля групп А, прореагировавших за данный промежуток времени; доля прореагировавших групп В равна qP ; $(1-P)$ и $(1-qP)$ — доля не вступивших в реакцию функциональных групп А и В.

Степень поликонденсации x равна отношению числа прореагировавших молекул мономера к числу образовавшихся макромолекул:

$$x = \frac{\frac{N_A}{2} \left(1 + \frac{1}{q}\right)}{\frac{[N_A(1-P) + N_B(1-qP)]}{2}} = \frac{1+q}{1+q-2qP} \quad (8)$$

При стехиометрическом соотношении компонентов уравнение имеет вид

$$x = \frac{1}{1-P} \quad (9)$$

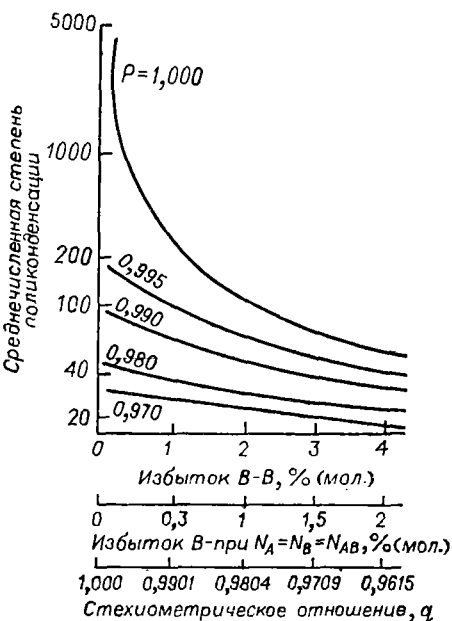


Рис. 2

Зависимость среднечисленной степени поликонденсации x_n от стехиометрического соотношения q при разных степенях завершенности реакции P в поликонденсации А—А и В—В.

а при степени превращения равной 100% ($P = 1$)

$$x = \frac{1 + q}{1 - q} \quad (10)$$

На практике величина P всегда меньше единицы.

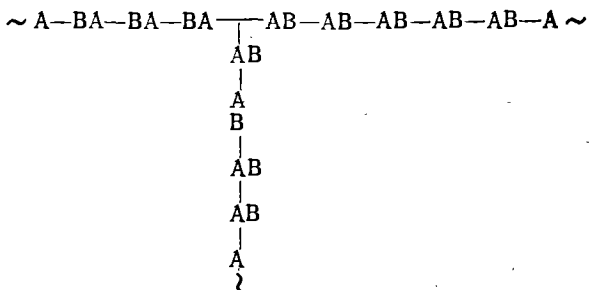
Из данных рис. 2 можно определить требуемую степень завершенности реакции и соотношение мономеров, обеспечивающих получение полимера заданной молекулярной массы [3, с. 74].

На молекулярную массу образующегося полимера оказывают влияние даже очень незначительные колебания соотношения мономеров, поэтому для получения высокомолекулярных полимеров необходимо точное соблюдение эквимолекулярного соотношения исходных компонентов. Однако, как выше указывалось, это справедливо лишь в том случае, когда однотипные группы не реагируют между собой.

НЕЛИНЕЙНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Большое научное и практическое значение имеет нелинейная поликонденсация, в результате которой могут образоваться разветвленные и сшитые полимеры. Синтез таких полимеров имеет некоторые особенности.

Рассмотрим случай трехмерной поликонденсации бифункционального мономера с концевыми функциональными группами различной природы $A-B$ в присутствии небольшого количества трифункционального мономера A_f ($f = 3$). В данном случае будет образовываться разветвленный полимер, макромолекулы которого могут содержать только одну боковую цепь (при отсутствии взаимодействия между концевыми функциональными группами, имеющими одинаковую природу) [3, с. 93]:



При поликонденсации мономеров типа $A-B$ и A_f (при $f > 2$) в присутствии мономера $B-B$ наряду с разветвлением имеет

реакции $\bar{P}$ в точке гелеобразования для эквивалентных количеств функциональных групп имеет вид:

$$P = \frac{\text{число прореагировавших реакционных центров}}{\text{число исходных реакционных центров}} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{\text{ср}}} \quad (11)$$

где N_0 — число молекул мономеров, находящихся в исходной системе; N — число молекул образовавшегося полимера; $N_0 f_{\text{ср}}$ — суммарное число функциональных групп.

Так как степень поликонденсации

$$x = \frac{N_0}{N} \quad (12)$$

то

$$P = \frac{2}{f_{\text{ср}}} - \frac{2}{x f_{\text{ср}}} \quad (13)$$

При $f = 2$

$$P = \frac{1}{1 - x} \quad (14)$$

Если $f > 2$, а среднечисленная степень поликонденсации x стремится к бесконечности, то предельное значение степени завершенности реакции при $x = \infty$ в точке гелеобразования равно [3, с. 100; 9, с. 62]:

$$P_{\infty} = \frac{2}{f_{\text{ср}}} \quad (15)$$

Для расчета глубины реакции вводится коэффициент разветвления α , который определяет вероятность того, что концевая функциональная группа одной разветвляющей единицы может быть связана с другой разветвляющей группой.

При поликонденсации мономеров А—А и В—В в присутствии полифункционального мономера А, последний является разветвляющей структурной единицей, а сегменты, заключенные между точками разветвления, называются цепными.

Если $\alpha > 0,5$, то молекула образует бесконечную сетку, а если $\alpha < 0,5$, то сетки не образуется.

Критический коэффициент разветвления для образования геля составляет:

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{1}{f - 1} \quad (16)$$

Для трифункционального мономера ($f = 3$) $\alpha_{\text{кр}} = 0,5$. До тех пор, пока α не станет равным 1, в системе могут присутствовать как гель, так и молекулы конечных размеров.

Реакции сшивания имеют большое практическое значение. На них основано получение резин путем вулканизации высокомолекулярных каучуков линейной структуры. Кроме того, методом трехмерной поликонденсации получают различные типы так называемых термореактивных пластмасс.

Высокомолекулярные соединения независимо от способа их получения характеризуются той или иной степенью полидисперсности по молекулярным массам. Общепринятым способом расчета молекулярно-массового распределения линейных поликонденсационных полимеров является статистический метод, предложенный Флори [20, 21], в основе которого лежит постулат о независимости реакционной способности макромолекул от их длины.

ММР полимера определяется степенью завершенности реакции. В выражении

$$N_x = P^{x-1} (1 - P) \quad (17)$$

N_x — вероятность существования данной молекулы с x структурными звеньями и соответственно мольной или численной доли x -меров; P — степень завершенности реакции.

Уравнение (17) можно записать в виде:

$$N_x = N P^{x-1} (1 - P) \quad (18)$$

N_x — число x -меров; N — общее число полимерных молекул, равное $N_0 (1 - P)$, где N_0 — общее число структурных единиц в исходной системе.

Тогда

$$N_x = N_0 (1 - P)^2 P^{x-1} \quad (19)$$

Так как массой концевых групп можно пренебречь, то массовая доля x -меров равна:

$$W_x = \frac{x N_x}{N_0} \quad (20)$$

Следовательно:

$$W_x = x (1 - P)^2 P^{x-1} \quad (21)$$

По уравнению (19) рассчитывают среднечисленное, а по уравнению (21) — среднемассовое распределение по молекулярным массам в случае линейной поликонденсации.

Отношение среднемассовой к среднечисленной молекулярной массе является мерой полидисперсности полимера и для конденсационных полимеров обычно равно 2 (наиболее вероятное, или распределение Флори).

При изучении ММР сложных полиэфиров — полиэтиленадипината и полидиэтиленадипината — было установлено, что $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ равное 2 достигается лишь при величине молекулярной массы этих полиэфиров около 3000 и выше. При снижении молекулярной массы от 3000 до 300 соответственно уменьшается величина коэффициента полидисперсности до 1,3 [22].

Авторы работы [22] показали, что уменьшение значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ в ряду исследованных полидиэтиленадипинатов при переходе от

молекулярной массы 3000 к 300 связано с увеличением их реакционной способности, а это, в свою очередь, объясняется менее благоприятными условиями образования ассоциатов за счет водородных связей в полиэфирах.

При исследовании ММР низкомолекулярных уретановых полимеров (преполимеров) было показано, что для полиуретанов с концевыми NCO-группами, полученных из олигомерных сложных полиэфиров и гексаметилендиизоцианата, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ равно 2. При применении же 2,4-толуилендиизоцианата коэффициент полидисперсности полиуретанов ниже 2 и соответствует отношению $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ исходных полиэфиров. Установленные закономерности связаны с тем, что в гексаметилендиизоцианате обе функциональные группы имеют равную реакционную способность, а в толуилендиизоцианате, как указывалось выше, различную.

Рассмотренные закономерности относятся к линейной поликонденсации. ММР разветвленных полимеров значительно отличается от ММР полимеров, полученных в процессе линейной поликонденсации [21, с. 211].

В случае нелинейной поликонденсации, когда протекает реакция между соединениями типа А—А, В—В с добавлением небольших количеств полифункционального соединения типа A_f , ММР описывается уравнением:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{(1 + \alpha)(1 - \alpha f)/2}{1 - (f - 1)\alpha} \quad (22)$$

Таким образом, функция молекулярно-массового распределения для разветвленных полимеров значительно шире, чем для линейных.

В таблице приведены средние молекулярные массы и отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ для серии полифункциональных олигомерных полиэтиленадипинатов, полученных с применением небольших количеств триолов различной природы [23, с. 54].

Из данных таблицы видно, что при применении таких триолов, как триэтаноламина или триметилпропана получены полиэфиры с более широким ММР. Полиэфиры, содержащие глицерин,

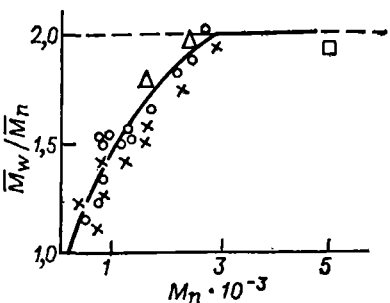


Рис. 3
Зависимость $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ от $\bar{M}_n$ по данным:
X — вискозиметрии; Δ — светорассеяния; $\bigcirc$ — фракционирования.

Триол	Содержание триола, % (масс.)	Вязкость при 25 °С, П	Содержание ОН-групп, % (масс.)	Эквивалентная масса	Молекулярная масса*	По результатам фракционирования			Степень полифункциональности
						$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	
Глицерин	0,75	4,6	2,16	790	1680	1670	2420	1,45	2,13
»	1,50	4,7	2,15	790	1820	1800	2740	1,92	2,30
»	3,0	6,5	2,13	800	2150	2330	4250	1,82	2,69
Триэтанолламин	1,5	5,4	2,06	825	1800	1930	3420	1,77	2,18
Триметилпропан	1,5	4,7	2,04	835	1840	1770	3060	1,73	2,20
»	3,0	8,0	2,08	820	2000	2250	5770	2,56	2,44

* Рассчитана по ОН-группам с поправкой на триол.

характеризуются таким же ММР, как и линейные бифункциональные полиэтиленадипинаты. Это объясняется тем, что в глицерине имеются ОН-группы с неравной реакционной способностью. Авторы работы [23] показали, что полиэфиры, полученные с глицерином, являются линейными полифункциональными соединениями и вторичная ОН-группа глицерина не принимает участия в реакции поликонденсации. В случае триэтанолламина и триметилпропана, которые имеют только первичные ОН-группы, образуются полифункциональные разветвленные полимеры.

Полидисперсность этих олигомеров все же оказалась значительно меньше, чем можно было ожидать для равновесных полиэфиров с трифункциональными узлами разветвления [24]. Этот факт можно связать с разной реакционной способностью концевых функциональных групп диола и триола, а также полиэфира.

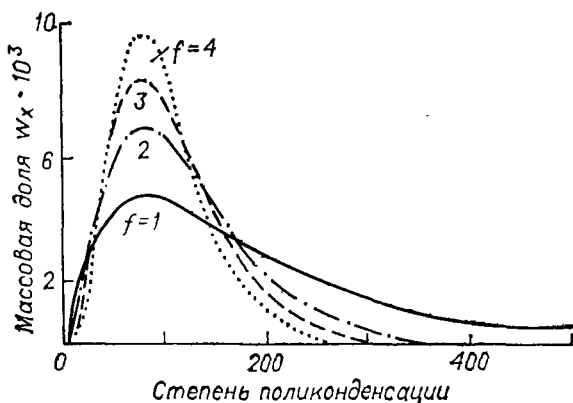


Рис. 4

Молекулярно - массовое распределение при трехмерной поликонденсации для различных значений f .

Молекулярно-массовое распределение в нелинейной поликонденсации типа А—В в присутствии $A_f = 3$ намного уже, чем в случае линейной поликонденсации, и рассчитывается по уравнению:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{1}{f} \quad (23)$$

На рис. 4 показано молекулярно-массовое распределение для нескольких величин f , при этом степень завершенности реакции выбиралась из расчета постоянной среднечисленной степени поликонденсации, равной 80. С ростом функциональности мономера распределение становится уже [21, с. 211].

СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В случае совместной поликонденсации для синтеза полимеров применяют смесь трех или более мономеров, если каждый из них в условиях данного процесса не конденсируется самостоятельно. В зависимости от способа синтеза возможно образование сополимеров различных типов: регулярно чередующихся, или альтернантных, статистических и блоксополимеров. Строение их схематически можно представить следующим образом:

~ АВАВАВАВАВАВАВАВАВАВ ~

регулярно чередующийся сополимер

~ ААВАВВВАВААВААВВВАВВААВ ~

статистический сополимер

~ ААААААВВВВВВАААААВВВВВВ ~

блоксополимер

А и В — различные повторяющиеся звенья, длину и количество которых можно широко варьировать [3, с. 121].

Таким образом, конденсационные сополимеры отличаются друг от друга композиционным составом и строением (микрорегетерогенностью) [25]. При равновесной сополиконденсации протекание обменных реакций препятствует возникновению композиционной неоднородности, что приводит к статистическому распределению звеньев в цепях сополимеров. Последние по составу аналогичны исходной смеси мономеров. Условия проведения процесса практически не оказывают влияния на статистические характеристики сополимера. Для неравновесной поликонденсации наблюдается несколько иное положение ввиду того, что в этом случае отсутствуют обменные реакции. Для этого процесса строение сополимера будет определяться реакционной способностью сомономеров.

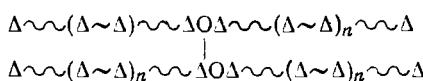
Наиболее типичным примером является взаимодействие трех мономеров, из которых два сомономера между собой непосредственно не реагируют, но каждый конденсируется с третьим компонентом (интермономером). Соплимеры могут быть получены

одно-, двух- и трехстадийной поликонденсацией. Таким путем получают полиамиды [26], сложные полиэфиры, поликарбонаты [27], полиуретаны [28] и другие полимеры. Например, одностадийным способом синтезировать регулярно чередующийся полиамид не представляется возможным. Однако сополимер состава



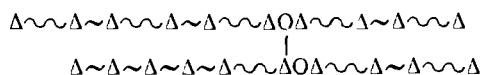
можно получить путем двухстадийной поликонденсации. На первой стадии при взаимодействии дикарбоновой кислоты с диамином в соотношении 2:1 получают тример, который на второй стадии реагирует с эквимольным количеством второго диаминна.

Уретановые блоксополимеры легко можно получить трехстадийным способом [29, с. 166]. Так, на основе полиэтиленадипinata (ПЭА), 2,4-толуилنديизоцианата (ТДИ), 4,4-метиленис(2-хлоранилина) и 1,4-бутандиола получены сегментированные полиуретаны. Из 1,4-бутандиола и 2,4-ТДИ, взятых в эквимолекулярном соотношении, получали жесткие блоки, которые предварительно вводили в полиэтиленадипинат. Для получения полимера к этой смеси добавляли рассчитанное количество диизоцианата, а затем диаминна. Схематическое строение его:



Δ — ТДИ, O — диамин, $\sim$ — полиэфир, $\sim$ — 1,4-бутандиол; n — число звеньев (4—6).

Из этих же компонентов может быть получен блоксополимер другой структуры. К ПЭА добавляют смесь ТДИ и аддукта, представляющего собой 1,4-бутандиол, закрытый с обоих концов диизоцианатом. На следующей стадии преполимер реагирует с диамином. Структура полученного полиуретана:



Такие блоксополимеры отличаются более высокой твердостью и повышенной термостойкостью по сравнению с полиуретанами, полученными при одновременном взаимодействии указанных соединений.

Таким образом, применяя одни и те же исходные продукты, но комбинируя их по-разному, можно получать эластомеры с различными свойствами. Можно направленно регулировать количество поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий [29, с. 166]. Можно получить сополимеры с различными связями внутри повторяющихся звеньев и между ними. Например, при взаимодействии преполимеров, полученных из простых или сложных полиэфиров с концевыми изоцианатными группами, и низкомолекулярных диолов образуется

блосополимер, в котором полиэфирные блоки соединены уретановыми связями.

Конденсационные статистические и блосополимеры отличаются по свойствам. Свойства блосополимеров зависят от массовой доли и расположения различных повторяющихся звеньев в сополимере. Это позволяет регулировать свойства блосополимеров: способность к кристаллизации, эластичность, температуру стеклования, плавления и др. Для статистического сополимера такой зависимости свойств не наблюдается [3, с. 123].

Наибольшее значение имеют блосополимеры, так как их легче получать с заданными свойствами. Помимо приведенных ранее примеров получения мочевиноуретановых эластомеров можно указать также на синтез методом сополимеризации эластомерных волокон, которые сочетают свойства эластомера и волокна. Последние обеспечиваются уретановыми и мочевиноуретановыми сегментами. Простые эфирные или сложноэфирные блоки придают полимеру свойства эластомера [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Пер. с англ. Я. С. Выгодского и Б. Р. Лившица, Л., «Химия», 1970. 447 с.
2. Encyclopedia of Polym. Sci. a. Technol. N. Y. Intersci. Pub., 1970, v. 13, p. 843.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака, М., «Мир», 1974. 614 с.
4. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд. АН СССР, 1962, 523 с.
5. Коршак В. В. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., «Наука», 1968, с. 127.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолекуляр. соед., 1971, т. 13, № 2, с. 367—383.
7. Saunders J. H. В кн.: Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Ed. J. P. Kennedy, E. B. G. Tornquist. N. Y., Intersci., 1969, p. 727.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., «Наука», 1972, 695 с.
9. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М. «Химия», 1966. 331 с.
10. Rand L., Thir B., Rugen S. L. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 1787.
11. Валуев В. А., Шляхтер Р. А. и др. Высокомолекуляр. соед., 1967, т. А9, № 1, с. 200—205.
12. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. под ред. С. Г. Энтелиса. М., «Химия», 1968. 469 с.
13. Tegin S. C. J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 7, p. 2518.
14. Соколов Л. Б. Высокомолекуляр. соед., 1971, т. 13, № 6, с. 1425—1437.
15. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968. 441 с.
16. Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967, т. 1. 499 с.
17. Фриш К., Фогт Х. В кн.: Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967, т. 2. 535 с.
18. Тютюнджян И. П., Шляхтер Р. А. и др. Высокомолекуляр. соед., 1975, т. А17, с. 110—113.
19. Berenbaum M. B. В кн.: Polyethers, p. III, Ed. N. G. Gaylord, N. Y., Intersci. Publ., 1962, p. 70.

20. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953. 672 p.
21. *Howard G. J.* The Molecular Weight Distribution of Condensation Polymers in «Progress in High Polymers». V. 1. Ed. J. C. Robb, F. W. Peaker. London, Iliff Books Ltd, 1961, v. 1. 231 p.
22. *Валуев В. И., Апухтина Н. П., Мозжухина Л. В. и др.* Высокомолекулярные соединения, 1967, т. А9, № 9, с. 1871—1875.
23. *Шляхтер Р. А., Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е. и др.* В кн.: Уретановые эластомеры. Л., «Химия», 1971. 205 с.
24. *Гречановский В. А.* «Успехи химии», 1969, т. 38, № 12, с. 2194—2219.
25. *Васнев В. А., Кучанов С. И.* «Успехи химии», 1973, т. 42, № 12, с. 2194—2219.
26. *Saotome K., Sata K.* Makromol. Chem., 1967, Bd. 102, S. 105.
27. *Merill S. H., Petric S. E.* J. Polym. Sci., 1965, v. A3, p. 2189—2198.
28. *Lutan D. J.* J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., 1966, v. 1(1), p. 191—198.
29. *Короткина Д. Ш., Пантелеева Б. Н., Сотникова Э. Н. и др.* В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, «Наукова Думка», 1974, вып. 13, с. 166.
30. *Tirperts E. A., Zimmerman J. J.* Appl. Polym. Sci., 1964, v. 8, p. 2465.

РАЗДЕЛ III

КАРБОЦЕПНЫЕ
ЭЛАСТОМЕРЫ

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 (СКБ, СКВ и СКБМ), на его основе получается большая группа нестереорегулярных сополимерных материалов (СКС, СКМС, СКН и др.), а также стереорегулярные эластомеры (СКД).

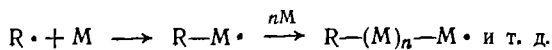
Наиболее широкое распространение в настоящее время получил *цис*-1,4-полибутадиен (ЦПБ), промышленное производство которого организовано во многих странах мира, а его общий выпуск достиг в 1974 г. около 1 млн. т. В последние годы вновь возник интерес и к полибутадиенам с повышенным содержанием 1,2-звеньев. Такие полимеры могут использоваться взамен СКБ, СКС и комбинаций последнего с ЦПБ.

В настоящей главе рассматриваются основные закономерности процесса полимеризации 1,3- бутадиена в присутствии различных инициаторов, технологическое оформление промышленных способов получения полибутадиенов, а также их свойства и области применения.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Свободнорадикальное инициирование. 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 [1—2].

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 (табл. 1).

Как следует из этих данных, с понижением температуры полимеризации содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах умень-

Влияние температуры на микроструктуру полибутадиенов при радикальной полимеризации

шается, и полимеры, синтезированные при температурах ниже -15°C , практически не содержат *цис*-структуры.

Рассчитанная из экспериментальных данных разница в мольных энергиях активации *цис*-1,4- и *транс*-1,4-присоединения составляет для бутадиена 13,4 кДж/моль [6]. 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 [7].

Однородность построения цепи при радикальной полимеризации нарушается за счет вторичных реакций, среди которых преобладает передача цепи на полимер [2, с. 279; 9, 10]. 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:

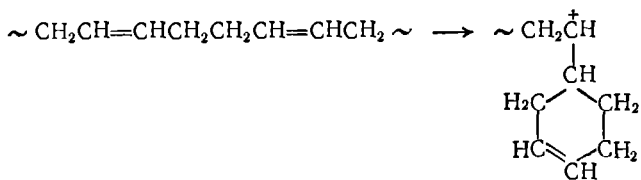


Итогом обеих реакций является нарушение регулярности строения полимерной цепи и появление разветвленных макромолекул. Так как энергия активации вторичных реакций значительно выше энергии активации реакции роста, доля вторичных реакций падает с понижением температуры полимеризации. Применение окислительно-восстановительных систем для иницирования радикальной полимеризации бутадиена позволило снизить температуру полимеризации до 0°C и существенно уменьшить разветвленность образующегося полимера [2, с. 1—86].

Катионная полимеризация. Стадией иницирования при катионной полимеризации является образование комплексных ионов или ионных пар при взаимодействии кислот Льюиса с водой, галогеноводородами, галогеналкилами и т. п. В средах с низкой диэлектрической проницаемостью, где свободные катионы практически отсутствуют, процесс роста цепи осуществляется при непосредственном участии противоиона.

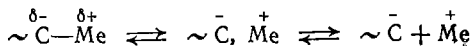
При полимеризации бутадиена под влиянием галогенидов алюминия, олова, титана, бора и других, как правило, образуются малорастворимые полимеры, содержащие *транс*-1,4- и 1,2-звенья [11, 12].

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 [13]:



Под влиянием возбудителей катионной полимеризации протекает *цис-транс*-изомеризация звеньев полимерной цепи, а также миграция атомов водорода с образованием сопряженных двойных связей [14].

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 возбуждателями полимеризации диеновых углеводородов [15, 16]. В ряде исследований было установлено, что при полимеризации в углеводородной среде микроструктура полибутадиенов определяется природой применяемого щелочного металла (табл. 2).

Таблица 2

Структура полибутадиенов при полимеризации щелочными металлами

Металл	Содержание звеньев, %			Литература
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	
Литий	35	52	13	[17]
Натрий	23	45	32	[18]
Калий	13	49	38	[18]
Рубидий	7	31	62	[17]
Цезий	6	35	59	[17]

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 $1/4 \div 1/6$, а скорость роста цепи — в степени $1/2 \div 1/4$. Это указывает на то, что в этих актах участвует лишь мономерная форма литийорганического соединения. В работе [19] отмечено, что 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 [19]:

Концентрация литийалкила, моль/л	0,73	0,12	0,01	0,005
Содержание звеньев, %				
<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 [20].

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 запolyмеризованного мономера, а ММР является чрезвычайно узким [21].

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 [22]. Структура полибутадиенов, полученных в этих условиях, близка к структуре полимеров, образующихся под влиянием натрия или калия.

На основании этих данных Натта [23] 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 [24]. 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 [25].

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 [26]. 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 [28].

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 катализаторов на основе алюминийалкилов и различных соединений хрома (ацетилацетонат, карбонил и др.) при высоких мольных отношениях алюминий:хром [29, 30]. При пониженных мольных отношениях компонентов указанные катализаторы приводят к образованию синдиотактического полимера [30]. Этот же полимер был синтезирован в присутствии продуктов взаимодействия триэтилалюминия и ацетилацетоната ванадия [31].

Каталитические системы на основе алюминийалкилов и галогенидов ванадия или фиолетовой модификации хлорида титана(III) вызывают образование высокомолекулярного *транс*-1,4-полибутадиена [32]. 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 [27, 33, 34].

Регулярно построенные *транс*-1,4- и 1,2-полибутадиены представляют собой кристаллические продукты с температурами плавления 145°C (*транс*-1,4), 126°C (изотактический 1,2) и 156°C (синдиотактический 1,2) [30, 32], 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*-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% [35]. 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) [35, 36], либо на основе тетрахлорида титана с добавкой молекулярного иода, иодида алюминия или алкилалюминийиодида [37].

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 [38]. 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 [38, 39].

Полибутадиены, синтезированные при использовании иодидов титана, являются практически линейными [40] 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 [41].

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. [23, 42, 43].

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.) [42, 44]. Оптимум активности достигается при содержании воды около 20% (мол.) по отношению к диизобутилалюминийхлориду. 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 M полимера мало изменяется с увеличением конверсии [43, 44]. 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. M 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 [45]. 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 (Япония).

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 [46, 47]. 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 [47].

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 [48]. Активность π -аллилникельгалогенидов резко возрастает при введении в систему неорганических или органических электроноакцепторов [49, 50]. 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°C и приводят к образованию полимеров, содержащих до 98% *цис*-1,4-звеньев [51]. При этом в качестве растворителя могут использоваться как ароматические, так и алифатические углеводороды. M полимера может регулироваться изменением соотношения компонентов катализатора и условий полимеризации. Образующийся полибутадиен (каучук СКД-3) характеризуется широким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5 \div 8$) [52].

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 [53] или 1,3-пентадиеном [54].

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 (СКБ), 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 [55—57]. Поскольку получение

указанных 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 *. Как уже отмечалось (стр. 181), промышленные способы получения полибутадиена в растворе базируются на использовании лигтийорганических 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 охлаждается до температуры $-15 \div -20^\circ\text{C}$, что позволяет компенсировать 40—50% выделяющегося тепла.

* Эмульсионная полимеризация бутадиена (каучук СКДЭ) аналогична процессу получения бутадиен-стирольных каучуков (см. гл. 11).

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 [38].

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.

Дезактивация каталитического комплекса осуществляется подщелоченной водой или другими соединениями с подвижным атомом водорода. Одновременно добавляют и антиоксиданты. Дезактивация 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.

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»

* При получении полибутадиена в присутствии литийорганических соединений отгонка растворителя может осуществляться также и безводным способом с использованием герметичных вальцов.

таблица 3
Характеристика основных марок бутадиеновых каучуков, выпускаемых в СССР

Марка каучука	Содержание звеньев, %			Температура стеклования, °С	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Разветвленность	Хладотекучесть, мм/ч
	цис-1,4	транс-1,4	1,2				
СКБ *	10—15	15—25	65—70	—50	15—20	Значительная	Отсутствует
СКВ *	15—20	25—35	50—55	—60	10—15	То же	То же
СКБМ *	30—35	45—55	15—20	—75	10—15	»	»
СКБС	5—10	10—15	75—85	—40	2—3	Отсутствует	»
СКДЭ	10—20	60—75	15—25	—85	1,5—2,5	Очень сильная	»
СКДЛ	35—40	45—55	10—15	—95	1,2	Отсутствует	80—150
СКД	87—93	3—8	3—5	—105	1,5—5,0**	Очень слабая	5—15
СКД-2	93—96	2—4	2—4	—107	3—5**	Значительная	2—6
СКД-3	94—97	1—3	1—3	—110	5—8	То же	5—10

* За рубежом каучуки подобного типа не выпускаются.

** В зависимости от условий регулирования в процессе полимеризации.

стереорегулярные полибутадиены (ПБ), так и полимеры, содержащие все типы звеньев, распределенные по цепи статистически или в виде блоков. ЦПБ, а также статистические ПБ и блоксополимеры, 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 табл. 3.

Бутадиеновые каучуки, получаемые в отсутствие растворителя. В зависимости от способа полимеризации и условий дальнейшей переработки эти каучуки подразделяются следующим образом: с — стержневой (только СКБ), 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 в СССР 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 ка-

часте 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 (см. табл. 3). Большой морозостойкостью обладает СКБМ, содержащий 15—20% 1,2-звеньев ($T_c = -75^\circ\text{C}$).

~~В то же время преимущественное содержание 1,2-звеньев придает каучуку СКБ 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 γ -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°C, что связано с высокой мольной когезией каучуков этого типа (рис. 1).

В зарубежной литературе полибутадиены с повышенным содержанием 1,2-звеньев (30—60%) рассматриваются как полноценные заменители комбинации *цис*-1,4-полибутадиена с бутадиенстирольными сополимерами при изготовлении шин и других резинотехнических изделий [58, 59]. При этом, меняя содержание 1,2-звеньев, удается получить полимеры, адекватные по свойствам любому соотношению указанных каучуков. Фирма «Интернейшнл Синтетик Раббер» освоила производство этого типа каучука под названием интолен, который применяется в шинной промышленности [58]. Имеются сведения о маслonaполненном полимере [60].

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 (см. табл. 3) узким ММР и отсутствием разветвленных молекул [21, 61], что обуславливает очень высокую хладотекучесть [62], затрудняющую его транспортирование и длительное хранение. Доказательством непосредственной связи линейного строения полимеров с хладотекучестью является резкое падение последней в результате их обработки структурирующими соединениями [63], например нитрозаном К (рис. 2).

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 [64]. 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 обуславливается высокой плотностью эластически эффективной части сетки, связанной с более узким ММР каучука по сравнению, например, с СКД [65].

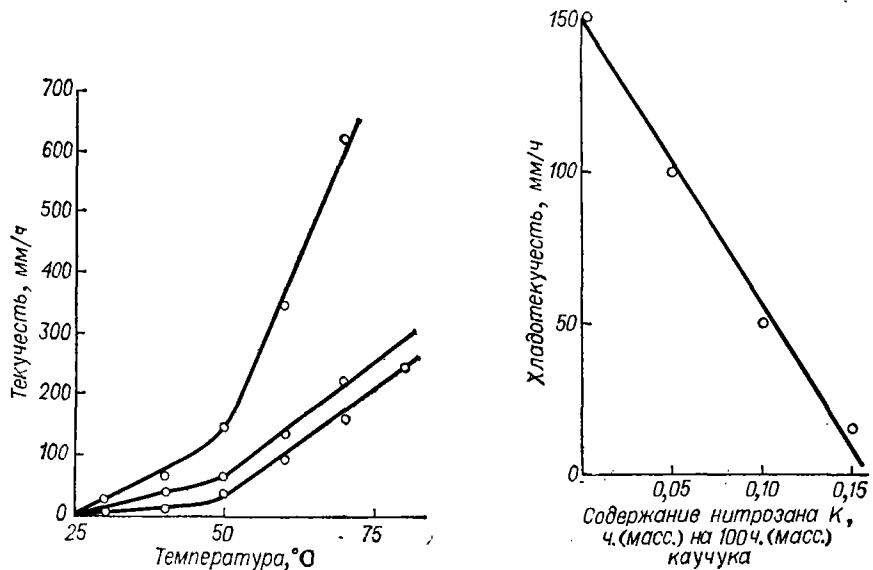


Рис. 1
Зависимость текучести образцов СКБС от температуры.

Рис. 2
Зависимость хладотекучести каучука СКДЛ от количества вводимого в него нитрозана К.

Ниже приведены параметры вулканизационной сетки СКДЛ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2$) и СКД ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,3$) с равными молекулярными массами:

$M \cdot 10^{-5}$	1,8	2,3	2,8
Степень сшивания γ			
СКДЛ	7,9	12,0	14,9
СКД	6,6	10,3	14,9
Число узлов сетки			
$\frac{1}{M_c} \cdot 10^5$			
СКДЛ	13,7	15,7	19,2
СКД	10,1	13,2	14,0

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.

За рубежом выпускаются следующие марки «литиевых» бутадиеновых каучуков: диен — фирма «Файерстон» (США), интен — фирма «Интернейшнл Синтетик Раббер» (Англия) и асаден — фирма «Асахи Диен» (Япония). Эти полимеры по микроструктуре, молекулярным параметрам и свойствам близки к отечественному каучуку СКДЛ и используются как каучуки общего назначения и при производстве ударопрочного полистирола [66, 67]. По аналогии с СКДЛПР указанные фирмы производят нетекучий «литиевый» каучук марок NF (no flow).

Каучук СКД выпускается в СССР в промышленном масштабе. В зависимости от марки каучука его вязкость 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.

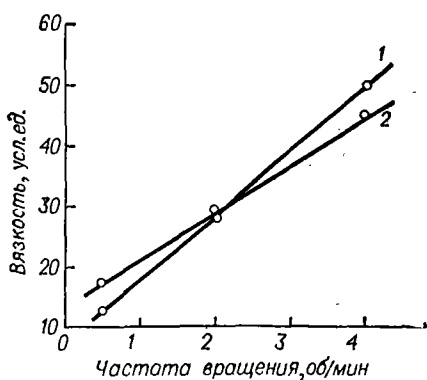


Рис. 3
Зависимость вязкости каучуков с узким (1) и широким (2) ММР, измеренной на приборе ВР-2, от частоты вращения ротора.

Хладотекучесть СКД (см. табл. 3) ниже, чем у СКДЛ, что связано с некоторой, хотя и очень небольшой, его разветвленностью. Установлено также [68], 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 [68] при исследовании текучести каучуков с различным ММР (рис. 3).

Таким образом, СКД с широким ММР имеет явные преимущества по реологическим характеристикам (табл. 4). Однако вулканизаты, полученные на основе такого каучука, имеют менее густую вулканизационную сетку с пониженной плотностью эластически эффективной части за счет низкомолекулярных фракций полимера (см. стр. 189) [69], 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 (см. табл. 4).

Таблица 4

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	9,6	7,3	6,5	5,6	5,4	4,7
Число эффективных узлов сетки	13,2	11,5	10,8	9,9	9,9	9,4
$\frac{1}{M_c} \cdot 10^5$						
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	—

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.

Для использования в шинной промышленности рекомендуется полимер с $M(3 \div 3,5) \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,5-3,0$ с удовлетворительными физико-механическими и технологическими свойствами. Такой тип каучука в настоящее время освоен промышленностью. Резины, полученные на его основе, характеризуются высоким сопротивлением разрыву и эластичностью как при 20, так и при 100 °С. Кроме того, для них характерна высокая износостойкость и морозостойкость. По этим показателям вулканизаты на основе СКД значительно превосходят вулканизаты из НК. Вместе с тем для изготовления, например, целого ряда резинотехнических изделий, кабелей тонкого сечения, резиновой обуви СКД с таким ММР неприемлем. Для удовлетворения потребителей таких изделий освоен выпуск каучука с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,0 \div 5,0$.

В последнее время промышленностью СК начато производство маслонаполненного каучука СКД, содержащего от 20 до 30 ч. (масс.) ароматического масла. Введение ароматического масла в каучук приводит к улучшению обрабатываемости резиновых смесей при сохранении высоких механических свойств вулканизатов на его основе [70, 71]. Использование маслонаполненного каучука СКДМ позволяет получить протекторные резины с меньшей остаточной деформацией, чем у аналогичных резин из СКД [72]. Применение СКДМ-25, каучука с 25 ч. (масс.) масла, в промышленности РТИ позволило упростить процесс изготовления обкладочных резин для транспортных лент [73] и заметно сократить затраты на их производство. Для наполнения маслом можно использовать также высокомолекулярный полимер (вязкость по Муни при 100 °С 70—80) с узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$).

Ниже представлены свойства СКДМ-20 и резин на его основе в сопоставлении с СКД и вулканизатом стандартной рецептуры:

	СКД	СКДМ-20
Вязкость по Муни		
каучука		
при 20 °С	92	82
при 100 °С	46	43,5
смеси при 100 °С	93	77,5
Пластичность		
каучука	0,46	0,49
смеси	0,19	0,23
Хладотекучесть каучука, мм/ч	4,9	7,0
Вальцуемость смеси, мм	< 0,1	0,4
Напряжение при удлинении 300%, МПа		
при 20 °С	10,1	9,8
при 100 °С	9,5	9,2
Сопротивление разрыву, МПа		
при 20 °С	20,2	20,8
при 100 °С	11,4	13,0

Относительное удлинение, %	СКД	СКДМ-20
при 20 °С	480	530
при 100 °С	355	410
Остаточная деформация, %		
при 20 °С	6	6
при 100 °С	6	4
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	52	51
при 100 °С	53	54
Истираемость (на 40 м пути), мм ³	9	10
Теплообразование по Гудричу, °С	83	76

Как следует из приведенных данных, свойства резин практически равноценны.

Титановая каталитическая система в различных вариантах широко применяется зарубежными фирмами для получения *цис*-1,4-полибутадиена в промышленных условиях. Наиболее распространенными являются следующие типы каучуков: филпрен и *цис*-ден-100 (США), европрен-*цис* (Италия), *цис*-1,4 (Япония) и др.

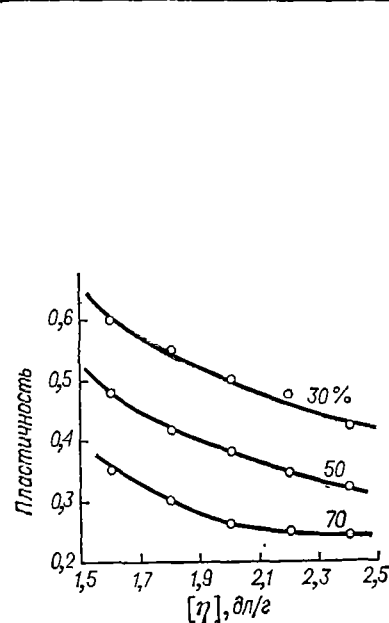


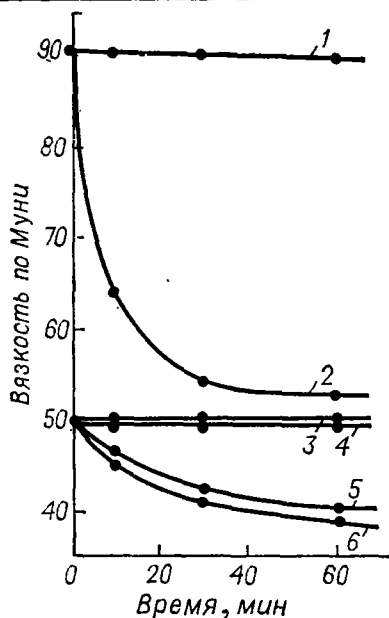
Рис. 4

Зависимость пластичности каучука СКД-2 от характеристической вязкости при различной конверсии мономера.

Рис. 5

Влияние продолжительности вальцевания при 30 °С на вязкость по Муни бутадиеновых каучуков:

1, 4—СКД; 2—СКДР; 3—СКДЛ; 5—СКД-2; 6—СКД-3.



[74—76]. Эти каучуки используются в шинной и резинотехнической промышленности в комбинации с натуральным и бутадиенстирольным каучуками [77, 78].

Широкое распространение за рубежом получили также и маслonaполненные каучуки [79, 80].

Каучуки СКД-2 и СКД-3 характеризуются близкими молекулярными параметрами, что позволяет рассмотреть их совместно в сопоставлении с каучуками СКДЛ и СКД. Отличительной особенностью СКД-2 («кобальтовый») и СКД-3 («никелевый») является повышенное содержание *цис*-1,4-звеньев и значительная разветвленность полимерных цепей.

Как уже отмечалось (стр. 182), при полимеризации бутадиена в присутствии кобальтовых катализаторов имеют место вторичные процессы разветвления полимерных цепей, протекающие по катионному механизму [40]. Доля этих реакций резко повышается к концу процесса при увеличении концентрации полимера. При конверсии 30% (рис. 4) СКД-2 по пластичности соответствует СКД [81]. При увеличении конверсии до 50%, и особенно 70%, пластичность полимеров резко падает. Разветвленность СКД-2 и СКД-3, придающая им некоторую «каркасность», обуславливает также и их низкую хладотекучесть (см. табл. 3).

По технологическим свойствам СКД-2 и СКД-3 обладают существенным преимуществом по сравнению с СКД* и главным образом СКДЛ. Определенную роль в этом играет их более широкое ММР (см. табл. 3), однако и при равной полидисперсности сравниваемых каучуков указанное различие в вальцуемости резиновых смесей сохраняется. Причиной этому оказалась заметная склонность СКД-2 и СКД-3 к деструкции при обработке на холодных (25—30°C) вальцах (рис. 5).

При приготовлении резиновой смеси в условиях повышенных температур (70—80°C) СКД-2 и СКД-3 деструктируют в меньшей степени и по технологическим свойствам незначительно отличаются от СКД с тем же коэффициентом полидисперсности. Ниже сопоставлены свойства резиновых смесей на основе СКД-3 и СКД (вязкость по Муни 50) при различных температурах смешения:

	СКД-2	СКД-3	СКД	СКД
Температура, °C	30	70	30	70
Вязкость по Муни	80	110	98	98
Вальцуемость, мм	0,7	0,2	0,1	0,1

Еще одним подтверждением деструктируемости полимеров при приготовлении резиновых смесей на холодных вальцах является разность между вязкостями по Муни резиновой смеси и исходного каучука. Для деструктирующихся полимеров эта разность оказывается меньше, так как повышение вязкости по Муни

* Для сравнения использовался каучук СКД с $M_w/M_n \approx 2$.

резиновой смеси за счет введения сажи компенируется одно-
временным снижением молекулярной массы присутствующего
в ней каучука (рис. 6).

Обработка СКД-3 на вальцах при комнатной температуре
приводит к уменьшению степени разветвленности. Об этом свиде-
тельствует [82], например, более высокая хладотекучесть СКД-3
после его пластикации (рис. 7). В то же время линейные поли-
бутадиены даже при очень высокой молекулярной массе обла-
дают крайне незначительной склонностью к деструкции при пере-
работке (см. рис. 5, кривая 1).

По физико-механическим показателям наполненные вулкани-
заты на основе СКД-2 и СКД-3, приготовленные в соответствии
со стандартной рецептурой, близки к резинам на основе СКД:

	СКД	СКД-2	СКД-3
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,5	10,0	10,0
Сопротивление разрыву, МПа	21	21	20
Относительное удлинение, %	500	460	450
Остаточная деформация, %	10	6	6
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	51	49	48
при 100 °С	53	51	50
Истираемость (на 40 м пути), мм ³	8	8	8
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	50	20	20
Теплообразование по Гудричу, °С	80	75	75
Коэффициент морозостойкости			
при -45 °С	0,80	0,60	0,60
при -55 °С	0,70	0,20	0,20

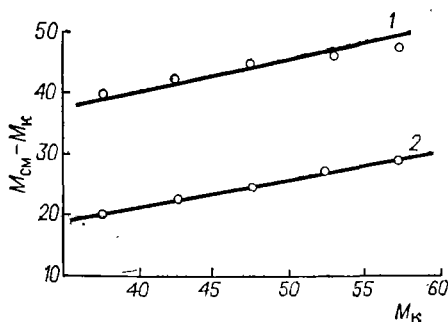
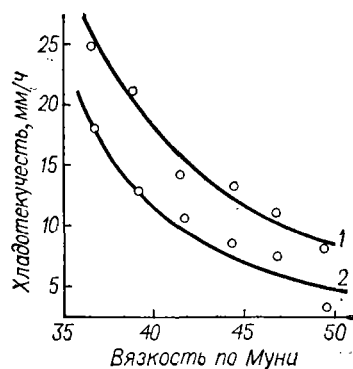


Рис. 6

Влияние вязкости по Муни каучуков СКД (1) и СКД-3 (2) на разность между
вязкостями по Муни резиновой смеси $M_{см}$ и каучука M_k .

Рис. 7

Зависимость хладотекучести пластицированного (1) и непластицированного (2)
каучуков СКД-3 от вязкости по Муни.



Однако различия в молекулярных параметрах этих каучуков проявляются в ряде динамических характеристик и, особенно, в морозостойкости резин, обусловливаемой микроструктурой полимерных цепей. В числе других отличий сопоставляемых вулканизатов следует отметить их более высокие по сравнению с резинами на основе СКД напряжения при удлинении 300% и более низкое теплообразование при многократных деформациях. С другой стороны, вулканизаты на основе СКД-2 характеризуются меньшим сопротивлением разрастанию трещин. Износостойкость всех типов резин практически одинакова и очень высока.

Зарубежными аналогами описываемых каучуков являются полимеры марок америпол СВ фирмы «Гудрич Галф», США [83], карифлекс BR фирмы «Шелл», США, Франция [84], тактин, «Полимер Корпорейшн», Канада [85], BR-01 фирмы «Бриджстоун», Япония [86] и другие, близкие по свойствам отечественным каучукам.

Приведенные выше данные свидетельствуют о непосредственной связи технических свойств полибутадиенов с их молекулярными параметрами: микроструктурой, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и разветвленностью полимерных цепей. Однако качество СК до настоящего времени оценивается большим числом показателей, характеризующих технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и их вулканизатов. Оценка качества каучуков, и в частности бутадиеновых, по их молекулярным параметрам представляется более точной и объективной, но количественное определение молекулярной массы, ММР и разветвленности требует применения сложной (и дорогостоящей) физической аппаратуры, трудоемких методов и поэтому не нашло применения в промышленной практике. В последние годы был проведен цикл исследований, показавших, что достаточно

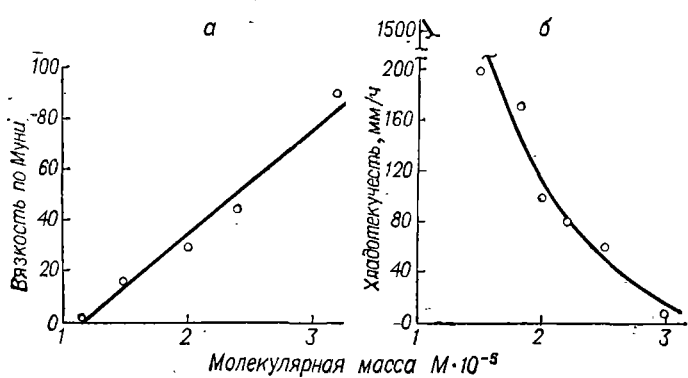


Рис. 8
Зависимость вязкости по Муни (а) и хладотекучести (б) от молекулярной массы СКДЛ.

точная оценка основных молекулярных параметров полибутадиенов, а следовательно, и их технических свойств может быть осуществлена на основе ограниченного числа реологических характеристик. Этот метод наиболее эффективен в случае линейных и слабо-разветвленных полибутадиенов, получаемых в присутствии литиевых и титановых катализаторов, однако он позволяет получить ценную информацию и в отношении «кобальтовых» и «никелевых» каучуков.

Для линейных полибутадиенов с узким ММР (СКДЛ) $\bar{M}_w$ рассчитывается по известному уравнению [87]:

$$\lg \bar{M}_w = 4,88 + 1,33 \lg [\eta] \quad (1)$$

В работе [88] было показано, что молекулярная масса достаточно точно коррелирует с рядом реологических характеристик, например с вязкостью по Муни при 100 °С и хладотекучестью (рис. 8). Это позволяет использовать для расчета $\bar{M}_w$ СКДЛ легко определяемый показатель M^{100}

$$\lg \bar{M}_w = 4,41 + 0,35 \lg M^{100} \quad (2)$$

Коэффициент полидисперсности ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), характеризующий ММР полимеров, определяет реологическое поведение полибутадиенов при высоких напряжениях сдвига [89]. Из зависимости, приведенной на рис. 9, следует, что коэффициент полидисперсности может быть найден на основании определения вязкости по Муни при 20 °С M^{20} :

$$\lg (\bar{M}_w/\bar{M}_n) = 4,25 - 2 \lg M^{20} \quad (3)$$

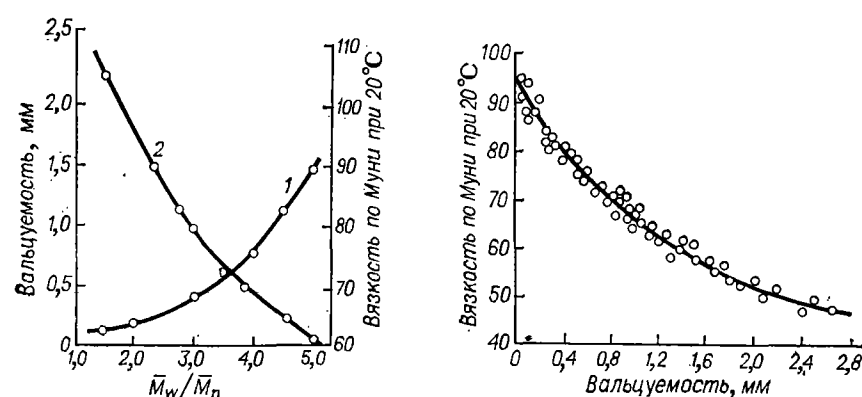


Рис. 9
Зависимость вальцуемости (1) и вязкости по Муни (2) при 20 °С от коэффициента полидисперсности СКД ($M \approx 3 \cdot 10^5$).

Рис. 10
Зависимость вальцуемости каучука СКД от вязкости по Муни при 20 °С.

Преобразование известного уравнения для расчета M_w полидисперсных полимеров [90] с учетом зависимости (3) приводит к выражению

$$\lg \bar{M}_w = 2,97 + 1,62 \lg M^{100} + 0,74 \lg M^{20} - 0,5 \lg M^{20} \lg M^{100} \quad (4)$$

позволяющему оценить $\bar{M}_w$ и свойства таких каучуков, как СКД, путем измерения M^{20} и M^{100} .

В то же время уравнение (3) позволяет оценить технологические свойства резиновых смесей на основе каучука СКД [89]. Для этого достаточно измерить M^{20} каучука и определить его вальцуемость по коэффициенту полидисперсности (см. рис. 9) или непосредственно из зависимости вальцуемости от M^{20} (рис. 10).

Для сравнительной оценки разветвленности полибутадиенов может быть использована их хладотекучесть (см. рис. 2) или коэффициент деструкции K_d [63]. Последний показатель (в %) определяли по уравнению:

$$K_d = \frac{M_{исх}^{100} - M_v^{100}}{M_{исх}^{100}} \cdot 100$$

где $M_{исх}^{100}$, M_v^{100} — вязкость по Муни каучука до и после вальцевания (при 30 °С в течение 30 мин).

Для полимеров СКДЛ, СКД, СКД-2 и СКД-3 (см. рис. 5, кривые 3, 4, 5, 6) значения K_d соответственно равны 0; 3; 16 и 18%. Для искусственно приготовленного разветвленного образца полибутадиена (СКДР) $K_d = 40\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации. М., Изд. АН СССР, 1959, 298 с.
2. Долгоплоск Б. А. и др. В кн.: Исследования в области полимеризации под влиянием свободных радикалов. М., ОБТИП Главкаучука, 1951, с. 29.
3. Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1957, с. 65—69.
4. Hart E., Meyer A. J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 6, p. 1980—1985.
5. Kolthoff I., Lee T., Mairs T. J. Polym. Sci., 1947, v. 2, p. 199—205.
6. Richardson W. S. J. Polym. Sci., 1954, v. 13, № 70, p. 229—234.
7. Нельсон К. В., Поддубный И. Я. ДАН СССР, 1957, т. 115, № 3, с. 545—547; в кн.: Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве. Л., Изд. ЛГУ, 1957, с. 57.
8. Браун Д., Уайт Д. «Химия и технология полимеров», 1961, № 7, с. 3—38.
9. Багдасарьян Х. С. В кн.: Исследования в области высокомолекулярных соединений, М. — Л., Изд. АН СССР, 1949, с. 339.
10. Долгоплоск Б. А., Кроль В. А., Ерусалимский Б. Л. и др. ЖОрХ, 1954, т. 24, с. 1775.
11. Richardson W. S. J. Polym. Sci., 1954, v. 13, № 70, p. 325—328.
12. Ferington T. E., Tobolsky A. V. J. Polym. Sci., 1958, v. 31, № 122, p. 25—33.
13. Богомоловый Б. Я., Долгоплоск Б. А., Миесеров К. Г. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, № 5, с. 370—372.
14. Болдырева И. И., Долгоплоск Б. А., Кропачева Е. Н. и др. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 4, с. 830—832.
15. Лебедев С. В. ЖРФХО, 1913, т. 45, с. 1249.
16. Ziegler K., Bahr H. Ber., 1928, v. 61, p. 253.

17. *Bawn C. E., Rubb C. E.* Plast. Age, 1961, v. 42, № 3, p. 267—273.
18. *Басова Р. В. и др.* ДАН СССР, 1963, т. 149, № 5, с. 1067—1070.
19. *Gerbert W. e. a.* Makromol. Chem., 1971, v. 144, p. 97.
20. *Долгопlock Б. А.* Высокомол. соед., 1974, т. A16, № 6, с. 1171—1198.
21. *Шварц М.* Анионная полимеризация М., «Мир», 1971. 670 с.
22. *Kuntz I., Gerber A. J.* Polym Sci., 1960, v. 42, № 4, p. 299—308.
23. *Натта Д.* «Химия и технология полимеров», 1960, № 7—8, с. 112—130.
24. *Багдасарьян А. Х., Долгопlock Б. А., Фролов В. М.* ДАН СССР, 1969, т. 185, № 4, с. 860—861.
25. *Долгопlock Б. А.* «Высокомол. соед.», 1971, т. A13, № 2, с. 325—345.
26. *Morton A., Magat E., Letsinger R. J.* Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 4, p. 950—961.
27. *Rinehart R. E. e. a.* J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 23, p. 4864—4865.
28. Chem. a. Eng. News, 1969, v. 47, p. 46.
29. *Natta G.* Mat. Plast, 1956, № 1, p. 3—8.
30. *Natta G. e. a.* Chim. e. Ind., 1959, v. 41, p. 1163—1169.
31. *Natta G. e. a.* Chim. e. Ind. 1959, v. 41, p. 526—533.
32. *Natta G. e. a.* Chim. e. Ind., 1958, v. 40, p. 362—371.
33. *Kormer V. A., Babitsky B. D. e. a.* Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1966, v. 7, № 2, p. 548—555.
34. *Kormer V. A., Babitsky B. D., Lobach M. I.* Adv. in Chem. Series, 1969, v. 91, p. 306—316.
35. *Franke W.* Kaut. u. Gummi Kunst., 1958, Bd. 11, № 9, WT 254—260.
36. *Moyer P., Lehr M. J.* Polym. Sci., 1965, v. A-3, № 1, p. 217—229.
37. *Marconi W., Mazzei A. J.* Polym. Sci., 1965, v. A-3, № 2, p. 735—752.
38. *Кроль В. А.* Автореф. докт. дисс. М., 1972. 36 с.
39. *Бабицкий Б. Д., Долгопlock Б. А., Гречановский В. А. и др.* ДАН СССР, 1966, т. 169, № 6, с. 1334—1336.
40. *Poddubnyi I. Ja., Grechanovsky V. A., Ehrenburg E. G.* Makromol. Chem., 1966, Bd. 94, S. 268—276.
41. *Туров Б. С., Виноградов П. А., Долгопlock Б. А. и др.* ДАН СССР, 1963, т. 146, № 5, с. 1141—1142.
42. *Gippin M.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. a. Develop., 1962, v. 1, № 1, p. 32.
43. *Долгопlock Б. А. и др.* ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 847.
44. *Згонник В. Н., Долгопlock Б. А., Кропачев В. А. и др.* Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 1000—1004.
45. Chem. Abstr., 1962, v. 57, № 1, p. 1011d.
46. *Лобач М. И., Кормер В. А., Бабицкий Б. Д.* «Успехи химии», 1967, т. 36, № 7, с. 1158—1199.
47. *Долгопlock Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К.* Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов. М., «Наука», 1968, с. 159.
48. *Бабицкий Б. Д., Долгопlock Б. А., Кормер В. А. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 8, с. 1507.
49. *Kormer V. A., Babitsky B. D., Lobach M. I. e. a.* Intern. Symp. Macromol. Chem. Prague, 1965, preprint 413; J. Polym. Sci., 1969, v. C16, p. 4351—4360.
50. *Шараев О. К., Алферов А. В. и др.* ДАН СССР, 1967, т. 177, № 1, с. 140—142.
51. Авт. свид. СССР 216266; Бюлл. изобр., 1968, № 14, с. 95—96.
52. *Недойнова Л. А., Гречановский В. А. и др.* «Каучук и резина», 1974, № 4, с. 6—9.
53. *Смирнова И. Н., Кроль В. А., Долгопlock Б. А.* ДАН СССР, 1967, т. 177, № 3, с. 647—650.
54. *Carbonaro A.* Rubb. Chem. a. Techn., 1973, v. 46, № 5, p. 1274.
55. *Смирнов Н. И.* Синтетические каучуки. Изд. 2-е. Л., Госхимиздат, 1954. 348 с.
56. *Крючков А. П.* Общая технология синтетических каучуков. Изд. 4-е. М., «Химия», 1969. 404 с.
57. *Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О.* Химия и технология синтетического каучука. Л., «Химия», 1970. 528 с.
58. *Nordsiek K. H.* Polymer Age, 1973, v. 4, № 9, p. 332—333, 335—337.
59. Intern. Rubb. Digest, 1973, v. 27, № 4, p. 43.

- Еурор. Rubb. J., 1973, v. 155, № 11, p. 25—26.
61. Шаталов В. П., Шалганова В. Г., Соколова Н. Ф., Отрошко Г. В. Промышленность СК, 1971, № 9, с. 10—12.
62. Кроль В. А., Динер Е. З. «Каучук и резина», 1968, № 10, с. 3—5.
63. Кроль В. А., Динер Е. З. «Каучук и резина», 1972, № 12, с. 24—26.
64. Шалганова В. Г., Шаталов В. П., Фоменко Л. Н. и др. Промышленность СК, 1974, № 7, с. 7—10.
65. Кроль В. А., Динер Е. З., Гречановский В. А. и др. «Каучук и резина», 1973, № 8, с. 3—5.
66. Gummi-Asbest-Kunststoffe, 1964, Bd. 17, № 10, S. 1173—1174.
67. Rev. Gen. Caout. Plast., 1961, v. 38, № 10, p. 1419—1423; 1965, v. 42, № 6, p. 805.
68. Динер Е. З., Кроль В. А. «Каучук и резина», 1969, № 1, с. 5—6.
69. Динер Е. З., Кроль В. А., Гречановский В. А. и др. «Каучук и резина», 1971, № 5, с. 4—6.
70. Сахновский Н. Л., Шершнева Л. И., Карманова А. И. и др. «Производство шин, резино-технических и асботехнических изделий», 1969, № 7, с. 20—22.
71. Агаев М. М., Кораблев Ю. Г., Ясенкова Л. С. и др. «Каучук и резина», 1969, № 12, с. 6—7.
72. Чуприна Н. Г., Левитин И. А., Буйко Г. Н. и др. «Каучук и резина», 1970, № 10, с. 25—27.
73. Девириц Э. Я., Томчин Л. Б., Лаврова А. А. и др. «Производство шин, РТИ и АТИ», 1972, № 6, с. 1—2.
74. Rubb. Age, 1965, v. 97, № 4, p. 41; Rev. Gen. Caout. Plast, 1962, v. 39, № 12, p. 1882.
75. Chem. Eng. News, 1963, v. 4, № 6, p. 27.
76. J. Soc. Rubb. Ind., Japan, 1962, v. 35, № 2, p. 137—143.
77. Rev. gen. caout., 1963, v. 40, № 2, p. 253—262.
78. J. Soc. Rubb. Ind. Japan, 1965, v. 38, № 4, p. 284—288.
79. Rubb. Age, 1964, v. 95, № 6, p. 911.
80. Canad. Chem. Proc., 1963, v. 47, № 10, p. 74.
81. Динер Е. З., Кроль В. А. «Каучук и резина», 1968, № 2, с. 5—8.
82. Кроль В. А., Динер Е. З., Ахарова Т. В. «Каучук и резина», 1974, № 9, с. 6—8.
83. Rubb. Age, 1962, v. 91, № 3, p. 372—373.
84. Rev. Gen. Caout. et plast., 1965, v. 42, № 4, p. 567—569.
85. Rubb. a. Plast, Age, 1964, v. 45, № 7, 793—794.
86. Rubb. World, 1964, v. 150, № 4, p. 52—54.
87. Поддубный И. Я., Гречановский В. А., Мосевичкий М. И. «Высокомол. соедин.», 1963, № 5, с. 1049—1053.
88. Динер Е. З. Автореф. канд. дисс. Ярославль, 1972.
89. Кроль В. А., Динер Е. З., Гречановский В. А. «Каучук и резина», 1970, № 3, с. 1—3.
90. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., «Наука», 1965, т. 266.

Создание крупного промышленного производства синтетического аналога натурального каучука является одним из ярких достижений отечественной науки и техники. В процессе исследований по химии полиизопрена была впервые показана возможность управления стереохимией роста макромолекул и получены фундаментальные закономерности в области ионно-координационного катализа, обогатившие полимерную науку в целом. В настоящее время СССР занимает первое место в мире по производству *цис*-1,4-полиизопрена.

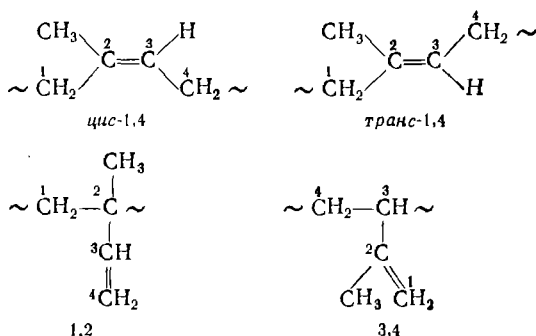
Начало исследований по синтезу *цис*-1,4-полиизопрена в СССР относится к 1938—1940 гг. В это время Ставицкий и Ракитянский (ВНИИСК) опубликовали результаты своих работ по полимеризации изопрена в присутствии лития, натрия и их органических соединений. Полученные полимеры характеризовались более высокой эластичностью и прочностью по сравнению с полибутадиеном, хотя свойства НК воспроизвести не удалось. Во время Великой Отечественной войны исследования были прекращены и возобновлены в 1948 г. Коротковым. Следует подчеркнуть, что в этот период значительное развитие получили методы свободнорадикальной полимеризации. Полимеризация диеновых углеводородов в присутствии металлоорганических соединений за рубежом рассматривалась как малоперспективное направление.

В основу систематических исследований были положены закономерности, установленные Якубчик с сотрудниками [1] при озонлизе полибутадиенов; они отметили влияние природы щелочного металла на порядок формирования структур макромолекул. Наибольшее количество 1,4-звеньев содержали полимеры, полученные под влиянием лития.

Дальнейшие работы [2] показали, что вещества, образующие с литийорганическими соединениями комплексы донорно-акцепторного типа, снижают стереоселективность катализатора. Поэтому лишь в 1949 г. после того, как были разработаны способы тонкой очистки мономера, удалось получить синтетический полиизопрен (СКИ), приближающийся по свойствам к НК, в условиях опытно-промышленного производства.

Таким образом, когда в 1955 г. появились первые публикации Циглера о новых катализаторах ионно-координационной полимеризации, в СССР уже не только была доказана принципиальная возможность направленной полимеризации изопрена, но и получены несколько тонн полиизопрена с преобладанием *цис*-1,4-структуры.

В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев:



Поливариантность направлений вхождения молекулы диолефина в полимерную цепь обуславливает многообразие структур образующихся полиизопренов, которые отличаются друг от друга как относительным содержанием звеньев определенного типа, так и характером их расположения в макромолекулах.

В полимерах, состоящих из *цис*- или *транс*-1,4-звеньев, вероятно присоединение молекул изопрена по принципу «голова к хвосту» (C_1-C_4), «голова к голове» (C_1-C_1) или «хвост к хвосту» (C_4-C_4); 3,4- или 1,2-полиизопрены могут иметь изо-, синдио- или атактическое расположение боковых заместителей. В нерегулярно построенных полимерах наблюдается статистическое или блочное соединение звеньев различной структуры.

Для количественного исследования микроструктуры полиизопренов в настоящее время используются главным образом ИК- и ЯМР-спектры полимеров (рис. 1, 2). Метод ИКС особенно удобен для определения 1,2- и 3,4-присоединений. В этом случае анализ ведется по интенсивным и хорошо разрешенным характеристическим полосам поглощения в области деформационных колебаний винильной и изопропенильной групп при 909 и 887 см^{-1} . Раздельное определение *цис*- и *транс*-1,4-звеньев из-за специфики ИК-спектров полиизопренов проводят по нехарактеристическим полосам поглощения при частотах 595—570, 730—750, 840, 1130—1150 или 1300—1330 см^{-1} [3]. В области валентных колебаний группы C—H для этой цели пригодна полоса асимметричных колебаний CH_3 -групп при 2965 см^{-1} . Точность известных методов анализа 1,4-полиизопренов по ИК-спектрам из-за малой интенсивности указанных полос, значительного наложения их друг на друга и сдвига частот максимумов поглощения в результате внутримолекулярных взаимодействий *цис*- и *транс*-1,4-структур невысока и, как правило, не превышает 2—5%.

Анализ *цис*- и *транс*-1,4-звеньев в полиизопренах по спектрам протонного магнитного резонанса проводят с использованием сигналов метильных протонов (химический сдвиг при τ приблизительно равно $8,25 \text{ млн}^{-1}$), которые в этих структурах не эквивалентны. Степень разделения сигналов зависит от используемого растворителя в четыреххлористом углероде или сероуглероде; разность химических сдвигов составляет $0,08 \text{ млн}^{-1}$, в бензоле она равна $0,14 \text{ млн}^{-1}$ [4]. Анализ несколько затрудняется тем, что химические сдвиги протонов от CH_3 -групп зависят от порядка распределения *цис*- и *транс*-1,4-

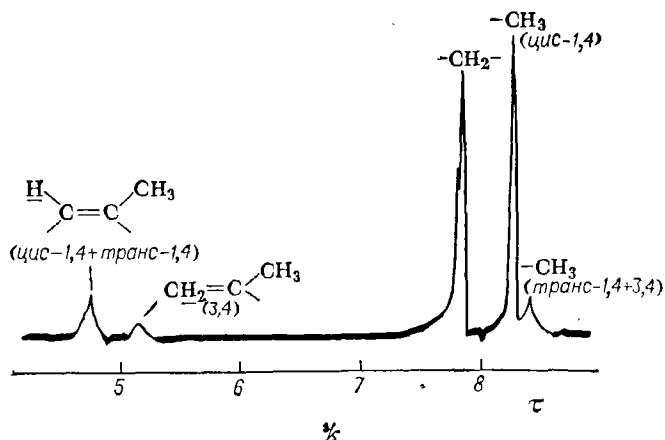
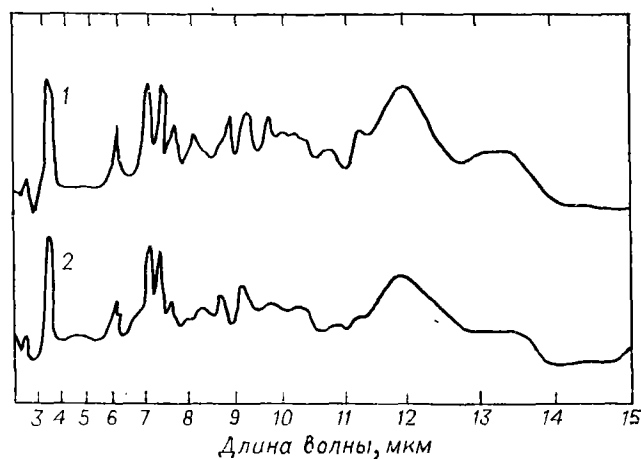


Рис. 1
Инфракрасные спектры *цис*-1,4-(1) и *транс*-1,4-полиизопрена (2).

Рис. 2
Спектр протонного магнитного резонанса *цис*-1,4-полиизопрена.

звеньев в полимерной цепи. Чувствительность определения *цис*-звеньев по спектрам протонного магнитного резонанса на частоте 60 МГц составляет 2%, а на частоте 220 МГц примерно равна 0,2—0,5%.

В работах [5, 6] показана возможность исследования микроструктуры полиизопренов по спектрам ЯМР ^{13}C , в которых сигналы, относящиеся к *цис*- и *транс*-1,4-звеньям, хорошо разрешены. Известно также применение спектров комбинационного рассеяния [7], методов пиролитической деструкции полиизопрена с последующей идентификацией димеров [8]. Комплексное использование известных спектроскопических и химических способов не только позволяет определять типы полимерных структур, в том числе и циклические [9, 10], но и дает весьма ценную информацию о последовательности присоединения звеньев [11, 12].

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОЛИИЗОПРЕНА ОТ СТРУКТУРЫ

Микроструктура полиизопрена оказывает решающее влияние на физико-механические свойства резин на его основе. Прочность ненаполненных вулканизатов минимальна при суммарном содержании 1,2- и 3,4-звеньев 20—60% (рис. 3) [13]. Скачок на кривой (см. рис. 3) обусловлен прежде всего возможностью плотной упаковки регулярно построенных макромолекул и кристаллизации их в условиях деформации. Следует отметить, что полимеры с высоким содержанием 1,2- или 3,4-звеньев характеризуются очень малыми значениями эластичности (рис. 4). При содержании 1,2- и 3,4-звеньев близком к 100% как каучук, так и вулканизаты на его основе сильно закристаллизованы.

Кристаллизацию *цис*-1,4-полиизопрена изучали в ряде работ с использованием различных методов: дилатометрического [14, 15],

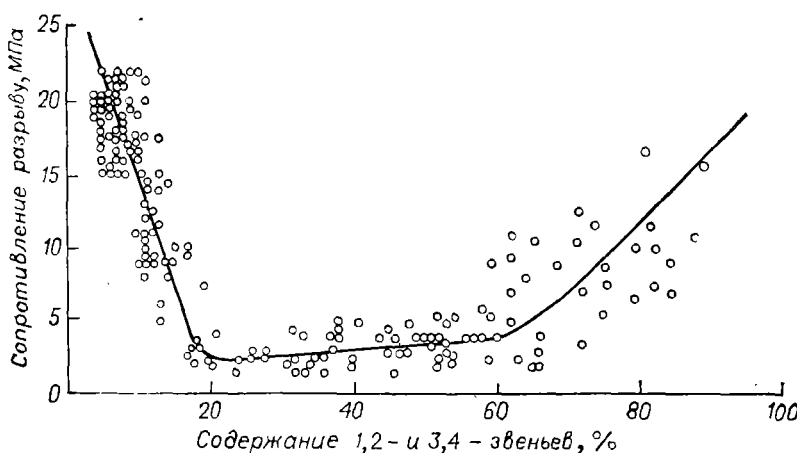


Рис. 3

Влияние микроструктуры полиизопрена на прочность ненаполненных резин.

ЯМР [16], электронно-микроскопическое [17]. Установлено, что даже незначительная доля структурных неоднородностей в каучуке оказывает большое влияние на скорость и степень кристаллизации полимера. Полупериод кристаллизации возрастает почти на порядок с уменьшением содержания *цис*-1,4-звеньев от 98 до 95%, а температура плавления кристаллов изменяется пропорционально изменению содержания *цис*-1,4-звеньев в этих пределах [14]. Скорость образования кристаллов в полимерах, содержащих 10% *транс*-звеньев, на три порядка меньше величины, характерной для полиизопрена, состоящего исключительно из *цис*-1,4-звеньев. Логарифм скорости роста кристаллов в полимерах линейно уменьшается с увеличением содержания *транс*-звеньев. Аналогичное влияние оказывает химическая сшивка макромолекул [17]. Предложена [18] математическая зависимость относительной кристалличности A синтетических полиизопренов от содержания *цис*-1,4-звеньев C (кристалличность натурального каучука принята за 100):

$$A = 27 \ln [C/(100 - C)]$$

Экспериментальные данные для полимеров с содержанием *цис*-1,4-звеньев 80—97% оказались в хорошем соответствии с этим уравнением.

Существенное влияние на способность *цис*-1,4-полиизопрена к кристаллизации оказывает природа нерегулярных участков в макромолекуле. При условии равного содержания *цис*-1,4-звеньев 3,4-звенья оказывают большее влияние на снижение степени кристалличности полимера, чем *транс*-1,4-звенья.

Для вулканизатов полиизопрена влияние микроструктуры на кинетику кристаллизации не всегда однозначно. Для редких сеток скорости кристаллизации очень высоки и небольшие различия в микроструктуре (в пределах 10%) практически не влияют на скорость кристаллизации полимеров, в то время как для частых

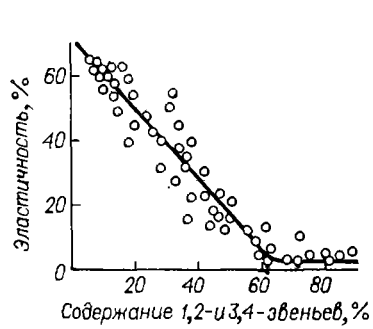
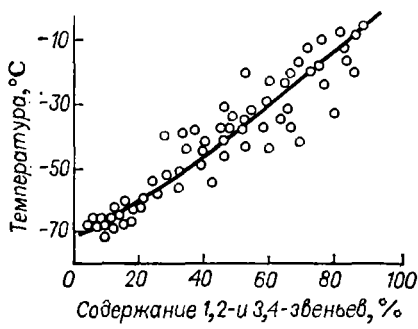


Рис. 4

Влияние микроструктуры полиизопрена на эластичность по отскоку ненаполненных резин.

Рис. 5

Влияние микроструктуры полиизопрена на температуру его стеклования.



сект этот это влияние значительно [19, 20]. В последнем случае однородность микроструктуры полиизопрена очень важна для достижения высокого сопротивления разрыву.

Температура стеклования T_g полиизопренов почти не зависит от относительного содержания *цис*- и *транс*-1,4-звеньев. Натуральный каучук и балата (*транс*-1,4-полиизопрен) имеют близкие температуры стеклования ($-70 \div -72^\circ\text{C}$). В то же время T_g повышается с увеличением доли 1,2- и 3,4-звеньев (рис. 5). Влияние этих структур на температуру стеклования полиизопренов может быть выражено функцией: $T_g = -0,74(100 - C)$, где C — суммарное содержание 1,2- и 3,4-звеньев (в %) [19].

В промышленных масштабах производятся два типа синтетических *цис*-1,4-полиизопренов, полученных на литийалкильных и циглеровских (на основе четыреххлористого титана и алюминийалкилов) катализаторах. Эти полиизопрены различаются по степени стереорегулярности, молекулярным массам и молекулярно-массовому распределению.

При полимеризации на литиевых катализаторах получают каучуки с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 93%, при полимеризации на титановых системах — до 98%. Соответственно у первых содержание 3,4-звеньев составляет 6% и выше, а у вторых 2—3%. «Титановые» полиизопрены несколько превосходят «литиевые» и по регулярности построения полимерных цепей (для «титановых» 1% звеньев соединен по принципу «голова к голове» и столько же «хвост к хвосту», для «литиевых» 1—2% звеньев соединены по принципу «голова к голове» и 2% «хвост к хвосту»). Оба вида синтетических каучуков по однородности микроструктуры уступают натуральному, макромолекулы которого содержат 100% *цис*-1,4-звеньев, присоединенных исключительно по типу «голова к хвосту» [21]. Несовершенства в микроструктуре синтетических полиизопренов проявляются прежде всего в меньшей способности их к ориентации по сравнению с НК [15].

«Литиевый» полиизопрен не кристаллизуется в недеформированном состоянии. Он характеризуется очень малой способностью к кристаллизации и при растяжении; с заметной скоростью кристаллизация происходит лишь при больших относительных удлинениях; способность этого каучука к кристаллизации была установлена по эффекту Джоуля. Более высокая регулярность построения макромолекул «титанового» полиизопрена обуславливает способность этого каучука к кристаллизации как в условиях деформации, так и при понижении температуры. Однако кристалличность его ориентированных вулканизатов несколько меньше, чем вулканизатов НК при любых (одинаковых) деформациях и температурах [15, 19], а температура плавления ниже ($-7 \div 2^\circ\text{C}$ по сравнению с $4 \div 11^\circ\text{C}$ у НК). Кристаллическая решетка синтетического полиизопрена является моноклинной и имеет такие же параметры, как и решетка НК.

Полиизопрен, полученный на литийорганических катализаторах, характеризуется высокой линейностью макромолекул,

высокой молекулярной массой, приближающейся к молекулярной массе НК ($[\eta] = 7-8$ дл/г), и очень узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05-1,15$) с максимумом в области больших молекулярных масс. «Титановый» полиизопрен отличается от «литиевого» меньшей средней молекулярной массой, более широким молекулярно-массовым распределением и наличием гелефракции.

«Литиевый» полиизопрен при 20 °С обладает сопротивлением разрыву близким к прочности НК, но значительно уступает последнему при повышенных температурах (табл. 1). От НК он отличается также меньшим сопротивлением раздиру, отсутствием клейкости, обладает несколько более высокой температурой стеклования (в среднем — 68 против —72 °С для НК) и более низким коэффициентом морозостойкости.

Благодаря особенностям макростроения полимерных цепей резины из «литиевого» полиизопрена превосходят резины из НК по относительному удлинению, не уступают, а в сажевых смесях и превосходят последние по эластичности и стойкости к тепловому старению. В то же время высокая молекулярная масса и узкое ММР этого полимера создают определенные трудности в технологии его переработки.

Более близкий по микроструктуре к НК по сравнению с «литиевым» полиизопреном каучук, выпускаемый с каталитическими системами на основе соединений титана и алюминийалкилов, характеризуется более высокими физико-механическими свойствами

Таблица 1

Свойства вулканизатов «литиевого» полиизопрена

Показатели	Незаполненные вулканизаты на основе		Вулканизаты с 30 ч. (масс.) сажи на основе	
	СКИ	НК	СКИ	НК
Сопротивление разрыву, МПа				
при 20 °С	23—32	25—33	30—38	32,5—40
при 70 °С	12—18	24	—	—
при 100 °С	—	—	11—15	18
Относительное удлинение, %				
при 20 °С	1100—1300	800—850	950—1050	750—850
при 70 °С	1000—1200	900	—	—
при 100 °С	—	—	900—1000	950
Сопротивление раздиру, кН/м	—	—	70—85	130—150
Эластичность по отскоку, %				
при 20 °С	62—70	69	50—55	50
при 100 °С	67—79	74—76	58—64	—
Теплообразование, °С				
при постоянном растяжении (40%)	52	50	80	80
при постоянной нагрузке (1,77 кН)	74	75	88	92
Температура при многократном знакопеременном изгибе, °С	50	66	108	126

Таблица 2

Свойства вулканизатов «Титанового» полиизопрена

Показатели	Неполный вулканизат на основе		Вулканизат с 50 ч. (масс.) сажи на основе	
	СКИ	НК	СКИ	НК
Сопротивление разрыву, МПа				
при 20 °С	29—32	30—33	25—30	31
при 100 °С	19—23	20—22	19—20	21
Относительное удлинение, %				
при 20 °С	750—850	750—800	520—570	550
при 100 °С	850—950	800—900	570—780	600
Сопротивление раздиру, кН/м				
при 20 °С	—	—	100—130	136
при 100 °С	—	—	70—75	60
Эластичность по отскоку, %				
при 20 °С	66—69	70—72	37—39	40
при 100 °С	78—80	78—81	52—54	58
Теплообразование (при постоянном растяжении 40%), °С	49	50	62—71	63—73

(табл. 2). Этот каучук обладает лучшей клейкостью и хорошими технологическими свойствами. Подобно НК он легко каландруется и шприцуются, но не требует предварительной пластикации; быстро смешивается с ингредиентами. На оборудовании резинового производства этот каучук ведет себя как пластикат НК.

Особенности кристаллизации СКИ, полученного с циглеровским катализатором, находят свое отражение при испытаниях на разрыв невулканизованных каучуков и резиновых смесей в условиях различных температур. Прочность образцов СКИ возрастает при более низких температурах, чем прочность НК [22].

«Титановый» полиизопрен состоит из золь- и гель-фракций. В серийном каучуке, полученном в алифатических растворителях, средняя молекулярная масса золь-фракций равна $(1,2 \div 1,5) \cdot 10^6$, а содержание гель-фракции составляет 20—30%. При использовании ароматических растворителей содержание геля ниже и он характеризуется более рыхлой структурой. Под влиянием сдвиговых напряжений, возникающих в процессе технологической обработки каучука, гель-фракция с рыхлой структурой может полностью разрушаться. Плотный гель остается в полимере и ведет себя как наполнитель. Сам по себе плотный гель кристаллизуется быстрее, чем исходный каучук и золь-фракция, в то же время с повышением содержания гель-фракции в каучуке полупериод кристаллизации его вначале уменьшается, а затем возрастает. Такой характер влияния геля объясняется, с одной стороны, ускорением образования зародышей кристаллов и, с другой стороны, уменьшением подвижности цепей и нарушением их структуры при большом содержании геля [23].

Недостатком всех видов СКИ, затрудняющим их применение в шинной промышленности, является пониженная прочность сырых резиновых смесей на их основе по сравнению со смесями из НК (когезионная прочность). Преимущество последних в этом отношении объясняется большим совершенством микроструктуры НК, что способствует более быстрой его кристаллизации при малых деформациях, и присутствием в НК полярных соединений. Наряду с этим существенное значение имеют различия в молекулярном составе НК и СКИ (отсутствие в НК низкомолекулярных фракций).

Когезионная прочность «литиевого» полиизопрена ниже когезионной прочности «титанового» полиизопрена (при одинаковом фракционном составе). Существенного повышения когезионной прочности резиновых смесей на основе синтетических полиизопренов можно достигнуть введением в состав макромолекул функциональных групп или удалением низкомолекулярных фракций.

Наиболее важными молекулярными параметрами, которые определяют технологические свойства полимера, являются молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень разветвления и сшивания. СКИ с широким молекулярно-массовым распределением характеризуется лучшими технологическими свойствами по сравнению с аналогичными полимерами, отличающимися более узким ММР.

Для образцов СКИ, полученного с титановым катализатором, отсутствует корреляция между показателями пластичности и вязкости по Муни и средневязкостной молекулярной массой; для золь-фракции указанные зависимости имеют обычный вид: вязкость по Муни возрастает, а пластичность уменьшается при увеличении значения характеристической вязкости. Наличие в каучуке плотного геля ухудшает его технологические свойства [24].

Несмотря на отмеченную выше разницу между натуральными и синтетическими каучуками, последние по сумме технологических, прочностных и эластических свойств могут рассматриваться как полноценные заменители НК. При изготовлении грузовых автопокрышек «литиевым» полиизопреном может быть заменено до 30—50% натурального каучука. При замене больших количеств НК становятся существенными недостатки этого полимера, обусловленные неоднородностью микроструктуры. При использовании полиизопрена, полученного с катализаторами Циглера — Натта, в ряде случаев имеется возможность полной замены НК.

Промышленное производство стереорегулярного *транс*-1,4-полиизопрена организовано фирмами «Полимер Корпорейшн» (Канада) и «Данлоп» (Англия). Такие полимеры можно синтезировать с катализаторами типа Циглера — Натта (на основе алюминий-алкилов и α - TiCl_3 , VCl_3 , VCl_4 или VOCl_3) [25], с хромокисными катализаторами [26] или под влиянием π -аллильных комплексов никеля [27]. Катализаторы последнего типа позволяют осуществлять синтез *транс*-1,4-полиизопрена в водной или водно-эмульсионной средах.

Полиизопрены с *транс*-1,4-структурой аналогичны по свойствам натуральной гуттаперче; при комнатной температуре они являются кристаллическими (температура плавления 45—60 °C). Находят применение в ортопедии, в производстве каркасных лент, покрытий шаров для гольфа, барабанов, валиков и т. д.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

Полимеризация изопрена под влиянием литийорганических инициаторов. Алкильные производные лития в углеводородных растворах находятся в виде ассоциатов: гексамер *n*-бутиллития [28], тетрамеры *втор*- и *трет*-бутиллития [29]. Полимерные литийорганические соединения в неполярных средах также ассоциированы либо друг с другом, либо с молекулами инициатора. Считается, что реакция роста осуществляется при взаимодействии мономеров с активным центром, имеющим меньшую степень ассоциации, чем инициатор. Об этом свидетельствует выражение для скорости реакции роста v_p :

$$v_p = k_p [I]^{1/n} [M]$$

где k_p — константа реакции роста; $[I]$, $[M]$ — концентрация инициатора и мономера соответственно; $n > 1$.

Число молекул n в ассоциатах литийполиизопрена по данным Медведева с сотрудниками [30] близко к четырем. Исследования, проведенные Ши [31], а позднее Гебертом и другими [32], показали, что микроструктура полиизопрена зависит от концентрации литийалкила в растворе и в случае очень низких концентраций последнего реакция характеризуется высокой стереоселективностью. Ниже показано влияние концентрации RLi на микроструктуру полиизопрена [32]:

Концентрация литийалкила, моль/л	$6,1 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}	10^{-3}	$8 \cdot 10^{-5}$
Содержание звеньев, %				
<i>цис</i> -1,4	74	78	84	97
<i>транс</i> -1,4	18	17	11	—
3,4	8	5	5	3

Важнейшим фактором, влияющим на направление реакций полимеризации изопрена под влиянием литийорганических соединений, является чистота мономера и углеводородного растворителя. Вещества электронодонорного характера даже в очень малых количествах снижают стереоселективность действия катализатора, а при проведении полимеризации в среде электронодоноров в полиизопрене отсутствуют *цис*-1,4-звенья (табл. 3).

При полимеризации изопрена в сильно сольватирующих средах (гексаметилфосфортриамид) направление реакций изменяется в сторону образования 1,2-звеньев, количество которых становится сопоставимым с количеством 3,4-звеньев [35].

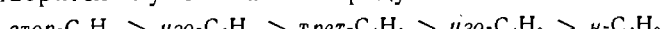
Влияние природы растворителя на микроструктуру полиизопрена

Растворитель	Содержание звеньев, %			Литература
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4	
Углеводороды	92	—	8	[33]
Трибутиламин	—	55	45	[33]
Тетрагидрофуран	—	26	74	[34]

Результаты исследования ЯМР-спектров живых цепей олигомеров изопрена [36] и бутадиена [37] в бензоле привели к заключению, что изопроненил- и бутадиениллитий существуют в двух формах, соответствующих *цис*-1,4- и *транс*-присоединению мономера. Противоион — литий локализуется у концевой метиленовой группы, а у третьего углеродного атома имеется лишь незначительный заряд, который увеличивается в присутствии тетрагидрофурана. По данным работы [38] в полярных растворителях (эфирах) преобладающей является π -аллильная структура активных центров, в которой отрицательный заряд делокализован между тремя углеродными атомами.

При отсутствии агентов обрыва или переноса растущей полимерной цепи под влиянием литийалкилов образуются полиизопрены с очень узким молекулярно-массовым распределением, которое приближается к распределению Пуассона. Такой характер ММР свидетельствует о быстром иницировании реакции полимеризации. В тех случаях, когда скорости стадий иницирования и роста цепи сопоставимы (полимеризация литийбутилом в циклогексане [39]), молекулярно-массовое распределение расширяется до значений $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5 - 2,5$.

Микроструктура полиизопренов практически не зависит от природы алкила в литийорганическом соединении, но последняя в значительной степени определяет кинетические параметры полимеризации. Скорость реакций иницирования в углеводородных растворителях уменьшается в ряду:



В результате этого общая скорость полимеризации изменяется в той же последовательности. Значительное влияние на кинетику полимеризации оказывают продукты разложения инициатора — алкоголяты и гидроокись лития, причем степень влияния (ускоряющего или замедляющего), которое оказывают эти примеси на ход полимеризации, определяется строением исходного литийалкила и алкоголята. Продукты разложения в процессе хранения *втор*-бутиллития оказывают ингибирующее влияние на полимеризацию изопрена, способствуют повышению молекулярной массы и расширению ММР [40]. Добавка *перв*-бутанолята лития к *втор*-

Таблица 4

Влияние природы металла на микроструктуру полиизопренов

Каталитическая система	Содержание звеньев, %			
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	3,4
Li, LiR	84—96	0—15	0	5—9
Na, NaR	0—4	12—46	6—11	51—77
K, KR	0—20	40—55	7—9	32—40
Rb	4	51	8	37
Cs	5	47	8	39
R ₂ Mg—KMgX	—	—	—	93—94
R ₂ Ca—RCaI	56	22	—	21
Ca	22	56	—	21
Ba	67	12	—	20
Sr	53	12	—	35

бутиллитию вызывает, напротив, сужение молекулярно-массового распределения полимера [39].

Другие щелочные металлы и их органические производные менее стереоспецифичны в реакциях полимеризации изопрена по сравнению с литием (табл. 4) [41]. То же следует отметить и для щелочноземельных металлов, которые приводят к полиизопренам со смешанной структурой.

Полимеризация изопрена под влиянием катализаторов Циглера-Натта. Характерной особенностью реакций полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $R_3Al + TiCl_4$ является резкая зависимость скорости процесса от состава катализатора (рис. 6). Максимальный выход полимера наблюдается при строго эквимолекулярном содержании алюминия и титана. Это соотношение оптимально и с точки зрения получения высокомолекулярного стереорегулярного полимера. При избытке $TiCl_4$ превалируют процессы катионной полимеризации, приводящие к малорастворимым полимерам, содержащим циклические фрагменты. Катализаторы, полученные при отношениях $Al/Ti > 1$, приводят к образованию наряду с *цис*-1,4-полиизопренами олигомерных продуктов — циклических и линейных димеров (тримеров) изопрена. Выход

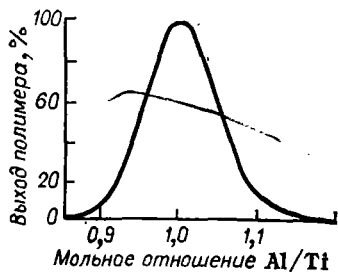


Рис. 6

Зависимость выхода полиизопрена от мольного отношения компонентов катализатора.

Олигомеров возрастает с увеличением отношения алюминий:титан в составе катализатора и с повышением температуры полимеризации. Присутствие олигомеров в полиизопрене приводит к снижению прочности и эластичности его вулканизатов.

Реакция полимеризации изопрена под влиянием катализатора $R_3Al + TiCl_4$ характеризуется первым порядком по катализатору и мономеру (при конверсии изопрена выше 30—40%). Кажущаяся молярная энергия активации в начальный период реакции равна 59 кДж/моль [42], а при конверсии изопрена 60% — 38 кДж/моль [43].

Молекулярная масса полиизопрена практически не зависит от конверсии, возрастает с понижением температуры полимеризации и при повышении концентрации мономера, мало изменяется с изменением концентрации катализатора (рис. 7) [42]. В определенных условиях [63] в полимеризационной системе практически сразу устанавливается стационарное ММР, характеризующееся симметрией, малой относительной дисперсией и максимумом в высокомолекулярной области.

Введение некоторых электронодоноров, таких, как бутиламин [44] или простые слабоосновные эфиры (дифениловый эфир [45],

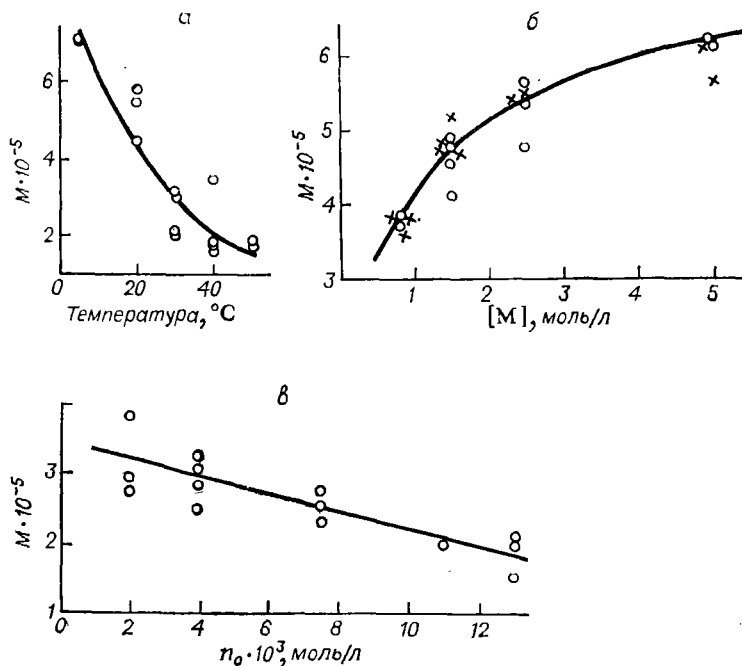


Рис. 7
Зависимость средней молекулярной массы полиизопрена от температуры полимеризации (а), концентрации мономера $[M]$ (б) и концентрации катализатора n_0 (в).

Таблица 5

Сравнительная активность двух- и трехкомпонентных (эфиратных) катализаторов

Радикал R в R ₃ Al	Молярное отношение Al/Ti	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, %	
			трехкомпонентная система	двухкомпонентная система
Метил	1,2	22,0	49	22
Этил	1,0	2,5	72	25
Пропил	1,0	2,5	88	39
Изобутил	0,9	2,5	92	61

анизол), в каталитические системы $R_3Al + TiCl_4$ позволяет значительно повысить их активность при полимеризации изопрена (табл. 5) [45]. Присутствие этих соединений в каталитической системе существенно изменяет молекулярные параметры полимера. Добавка дифенилового эфира к катализатору $(изо-C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ способствует повышению молекулярной массы полиизопрена, сужению молекулярно-массового распределения, уменьшению количества геля в полимере и, в целом, приводит к улучшению свойств вулканизатов.

— Одним из общепринятых объяснений активирующего влияния оснований Льюиса является предположение о пассивации катионоактивных соединений ($RAiCl_2$) — каталитических ядов в *цис*-1,4-полимеризации изопрена. Снижение электроотрицательности алюминийалкилов при взаимодействии их с диэтиловым эфиром экспериментально было установлено с помощью метода ЯМР [46].

На кинетику полимеризации изопрена, микроструктуру и физико-механические свойства полимера вредное влияние оказывают примеси соединений различных классов. Наиболее сильным каталитическим ядом является циклопентадиен; при его содержании в реакционной смеси $0,014 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается значительный индукционный период и замедление всего процесса полимеризации, а при содержании $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л катализатор разрушается полностью [47]. При низких концентрациях циклопентадиена не происходит снижения молекулярной массы полимера, при высоких концентрациях молекулярная масса может снижаться в 3—4 раза.

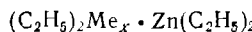
Сильно влияют на процесс полимеризации также азот-, кислород- и серосодержащие соединения. Наличие в реакционной среде более чем $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л диметилформамида или бутилмеркаптана приводит к появлению индукционного периода и существенному снижению скорости реакции. В полимере, полученном в присутствии диметилформамида, содержание *цис*-1,4-звеньев не превышает 50—60%.

Особую группу каталитических ядов в изопрене представляют ацетиленовые и алленовые углеводороды. Для процессов полимеризации в присутствии этих примесей характерны пропорцио-

нальность между относительным периодом полупревращения и концентрацией примеси, значительное увеличение индукционного периода и снижение молекулярной массы образующегося полимера. Влияние примесей, которые могут быть введены с компонентами катализатора, изучено в работах [48—50].

Представляет интерес тот факт, что одна и та же примесь, введенная в полимеризационную систему не с катализатором, а с мономером, может оказать совершенно иное действие на ход полимеризации изопрена. Так, показано [51], что введение сероуглерода непосредственно в шихту позволяет значительно расширить диапазон отношений Al/Ti , при которых получается активный катализатор. Наряду с этим повышается стереоспецифическое действие катализатора, так как подавляются процессы, приводящие к образованию олигомерных продуктов. В то же время незначительные количества сероуглерода в катализаторе уменьшают активность и приводят к снижению молекулярной массы полимеров [48].

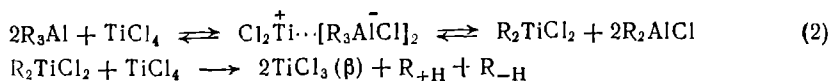
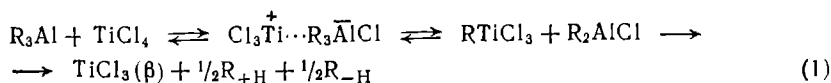
Алюминийорганические соединения в катализаторах на основе $TiCl_4$ могут быть заменены полииминоаланами [24], органическими производными других металлов: лития, магния, цинка, кадмия, олова, литийалюминийалкилами [52] или биметаллическими комплексами общей формулы:



где $Me = Ca, Sr, Ba$; $x = 0,3—1,3$.

В роли металлоорганической компоненты катализатора вместо органических производных элементов I—IV групп периодической системы могут также быть использованы π -аллильные комплексы переходных металлов (циркония, хрома, никеля) [53].

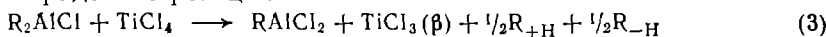
Взаимодействие R_3Al и $TiCl_4$ протекает с выделением газообразных продуктов и осадка, содержащего алюминий, титан, хлор и углеводородные группы. С увеличением мольного отношения Al/Ti в смеси отношение Cl/Ti в осадке снижается, а Al/Ti возрастает. Изменения в составе нерастворимой части суспензий сопровождаются снижением валентности титана. Количество выделяющихся газообразных углеводородов прямо пропорционально уменьшению валентности титана, причем каждая освобожденная алкильная группа соответствует понижению валентности титана на единицу. Эти закономерности позволяют считать, что в основе образования катализаторов из $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений лежат процессы алкилирования $TiCl_4$ и последующего распада алкилтитанхлоридов:



Осадки β - TiCl_3 , образующиеся по реакциям (1) и (2), различаются по степени кристалличности.

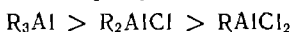
Скорости алкилирования титана и распада алкилтитанхлоридов, а следовательно, и состав продуктов реакций определяются строением алкильной группы.

При избытке TiCl_4 существенную роль в формировании катализатора играют процессы взаимодействия его с диалкилалюминийхлоридом по реакции



в результате которой полное восстановление титана может быть достигнуто при отношениях $\text{R}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ гораздо меньше эквимолекулярного. Образующийся RAlCl_2 при определенных условиях также может участвовать в реакциях восстановления четыреххлористого титана.

Реакционная способность алюминийорганических соединений убывает в ряду



Основная реакция восстановления TiCl_4 триизобутилалюминием протекает практически мгновенно при комнатной температуре, имеет низкую мольную энергию активации 21 кДж/моль и сопровождается значительным тепловым эффектом—239 кДж/моль [54].

Соединения двухвалентного титана образуются в катализаторе, как правило, при отношениях Al/Ti больше эквимолекулярного, что обусловлено распадом диалкилтитандихлорида (2) или протеканием реакции алкилирования β - TiCl_3 триалкилалюминием:

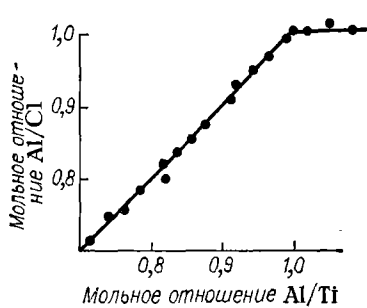
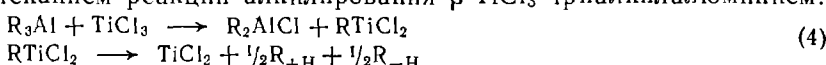
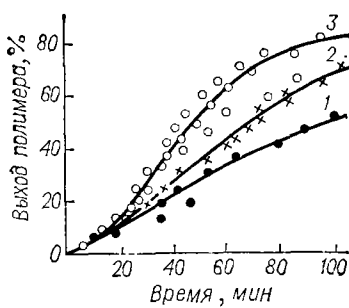


Рис. 8

Зависимость мольного отношения Al/Cl в растворимых продуктах реакции $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ от мольного отношения компонентов катализатора.

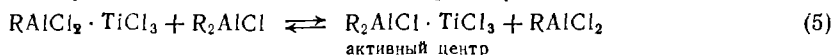
Рис. 9

Влияние диизобутилалюминийхлорида на кинетику полимеризации изопрена при мольном отношении $\text{R}_3\text{Al} : \text{TiCl}_4 = 0,8$ и различном мольном отношении (цифры у кривых) $\text{R}_2\text{AlCl} : [\text{R}_2\text{AlCl}]_{\text{исх}}$ (где $[\text{R}_2\text{AlCl}]_{\text{исх}}$ — концентрация диизобутилалюминий хлорида в исходном катализаторе).



При проведении реакции триалкилалюминия и TiCl_4 до полного восстановления титана при отношении $\text{Al/Ti} \leq 1$ содержание алюминия и хлора в жидкой части образующихся суспензий точно соответствует отношению Al/Ti , а в области более высоких значений Al/Ti концентрации Al и Cl в растворимых продуктах равны (рис. 8). Это означает, что по мере увеличения отношения Al/Ti доля алкилалюминийдихлорида в продуктах реакции снижается за счет диалкилалюминийхлорида и избирательное взаимодействие одного из двух алюминийорганических соединений с TiCl_3 отсутствует.

Активность катализатора $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ (1:1) не зависит от концентрации диизобутилалюминийхлорида. В то же время скорость полимеризации изопрена заметно возрастает, если диизобутилалюминийхлорид вводить при более низком отношении $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al/TiCl}_4$ (рис. 9). Этот эффект, очевидно, вызван образованием дополнительного количества активных центров полимеризации в результате вытеснения изобутилалюминийдихлорида из комплекса с $\beta\text{-TiCl}_3$ за счет смещения вправо равновесия:



Активность катализатора при $\text{Al/Ti} < 1$ также заметно повышается в результате удаления растворимых продуктов (рис. 10), в состав которых входит изобутилалюминийдихлорид. Ингибирующее влияние изобутилалюминийдихлорида на полимеризацию изопрена подтверждено при введении его в каталитическую систему (рис. 11).

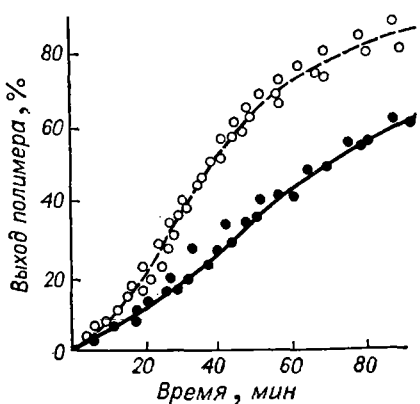


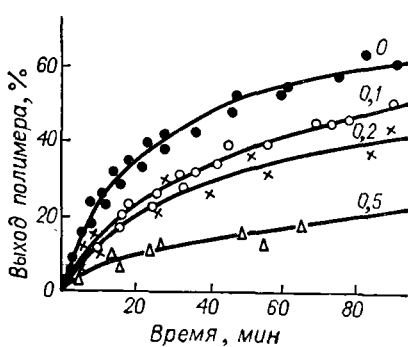
Рис. 10

Влияние растворимой части катализатора $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ при мольном отношении $\text{Al/Ti} = 0,8$ на кинетику полимеризации изопрена.

--- после удаления растворимой части катализатора

Рис. 11

Влияние изобутилалюминийдихлорида на кинетику полимеризации изопрена (цифры у кривых — мольное отношение $\text{RAlCl}_2 : \text{TiCl}_4$).



Диизобутилалюминийдихлорид не оказывает влияния на микроструктуру и молекулярную массу полимера. При высокой концентрации изобутилалюминийдихлорида в катализаторе образуются полимеры с пониженной растворимостью.

В работах [55—56] исследовали реакции алюминийалкилов и $TiCl_4$ с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что в суспензии образуются парамагнитные частицы, в то время как выделенные твердые продукты не дают сигналов ЭПР из-за спин-решеточной релаксации ионов трехвалентного Ti .

Предпринимались попытки изучения реакций хлоридов Ti (IV) с алюминийалкилами с помощью оптической и ИК-спектроскопии. Данные этих исследований свидетельствуют о том, что активные центры полимеризации располагаются на дефектных участках поверхности кристаллов $\beta-TiCl_3$, где для полного октаэдрического окружения атомов титана не хватает трех атомов хлора [57]. Благодаря близости размеров пустоты на поверхности кристалла $\beta-TiCl_3$ могут быть легко заполнены молекулами R_2AlCl , после чего возможна адсорбция (или комплексование) этого соединения [58].

Влияние кристаллической структуры $TiCl_3$ на направление полимеризации изопрена было впервые установлено Натта с сотрудниками (табл. 6) [59]. Позднее этими же авторами было показано, что стереоселективность систем на основе соединений титана определяется природой лигандов, связанных с титаном. Типичным примером этого влияния является обращение избирательности действия титановых катализаторов при замене атомов хлора, связанных титаном, на алкоксильные группы. Тетраалкогولات титана в сочетании с триалкилалюминием вызывают образование стереорегулярного 3,4-полиизопрена (93—99% 3,4-звеньев) [60]. В то же время продукты взаимодействия тетраалкоксититана с алкилалюминийдихлоридами дают *цис*- или *транс*-1,4-полиизопрены. Предполагается, что активными центрами 1,4-полимеризации изопрена в этих системах являются комплексы β - или $\alpha-TiCl_3$ с $R_2OR'AlCl$ [61].

Таблица 6

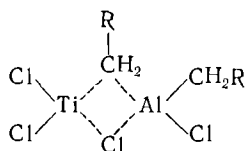
Полимеризация изопрена с катализаторами на основе α - или $\beta-TiCl_3$ и алюминийалкилов

Катализатор	Мольное отношение Al/Ti	Кристаллическая структура полиизопрена *	Содержание звеньев, % **		
			<i>транс</i> -1,4	<i>цис</i> -1,4	3,4
$(C_2H_5)_3Al + \alpha-TiCl_3$	1,5	Кристаллическая <i>транс</i> -1,4 структура	85	—	15
	1	То же	91	—	9
$(C_2H_5)_3Al + \beta-TiCl_3$	1	Аморфный	—	85	15
$(изо-C_4H_9)_3Al + \beta-TiCl_3$	1	»	—	85	15
$(C_2H_5)_2AlCl + \beta-TiCl_3$	1,5	»	—	85	15

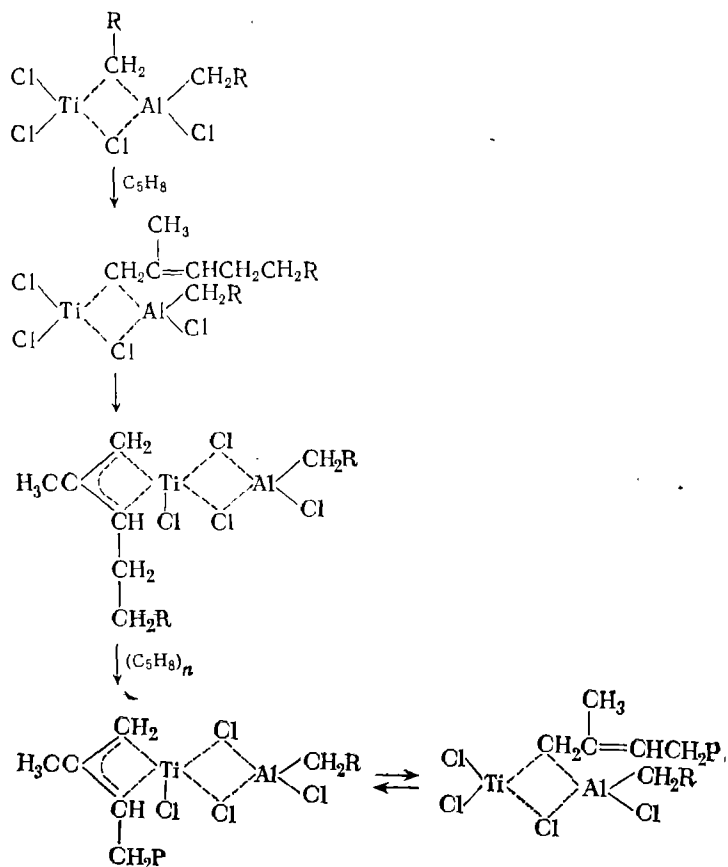
* Данные рентгеноструктурного анализа.

** По ИК-спектрам.

Титанорганические соединения сами по себе не обладают стереоспецифическим действием при полимеризации изопрена [62], что свидетельствует в пользу справедливости традиционных представлений [42] об активных центрах *цис*-1,4-полимеризации изопрена как биметаллических комплексах:



Внедрение первой молекулы изопрена (стадия иницирования) может приводить к образованию аддуктов π -аллильного типа. В этом случае рост макромолекул будет осуществляться по связи π -аллил — титан в соответствии с закономерностями, установленными для π -аллильных систем (см. гл. 8):



где R — полимерный радикал.

Оформление технологического процесса получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий. Технологическая схема включает следующие основные стадии [22]: 1) полимеризация изопрена; 2) дезактивация катализатора; 3) стабилизация полимера; 4) водная дегазация каучука; 5) сушка каучука; 6) очистка возвратного растворителя.

На рис. 12 приведена технологическая схема процесса получения каучука СКИ.

При полимеризации изопрена с гетерогенными титановыми катализаторами необходим дополнительный узел его приготовления.

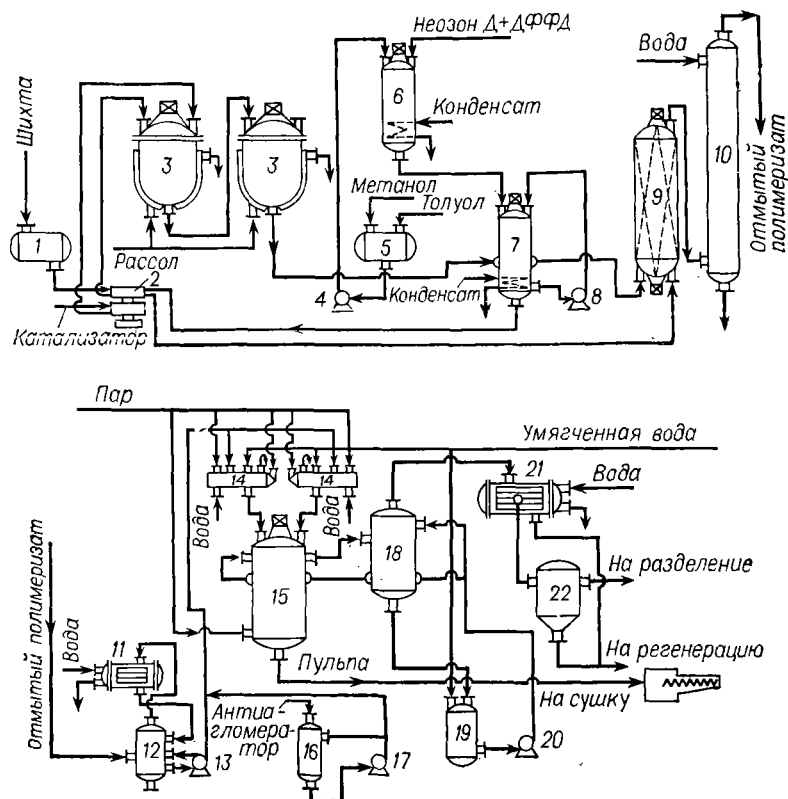


Рис. 12
Технологическая схема процесса получения полиизопрена:
1—емкость для приема шихты; 2—дозировочный насос; 3—полимеризаторы; 4, 8, 13, 17, 20—насосы; 5—емкость для метанола/толуольной смеси; 6, 7—аппараты для приготовления раствора стабилизатора; 9—смеситель; 10—отмывная колонна; 11, 21—конденсаторы; 12—усреднительная емкость; 14—крошкообразователи; 15—дегазатор; 16—емкость для антиагломератора крошки; 18—отпарная колонна; 19—емкость для сбора крошки; 22—капельотбойник.

Получение комплексного катализатора является одной из важнейших стадий технологического процесса производства каучука, в значительной степени определяющей скорость процесса полимеризации и свойства продукта. Существуют различные способы контроля приготовления катализатора: по составу его твердой или жидкой частей, по электрохимическим или магнитным параметрам. В настоящее время разработаны автоматические методы и аппаратура, обеспечивающие получение высокоактивного и однородного по свойствам катализатора с заданным соотношением компонентов.

Гетерогенность катализатора создает необходимость поддержания его равномерной концентрации и хранения в условиях, исключающих агломерацию частиц. Непременным условием получения стандартного по свойствам катализатора, обеспечивающего воспроизводимость всего процесса, является поддержание необходимого тепло- и массообмена. В противном случае возможно протекание вторичных реакций, приводящих к образованию алкил-алюминийдихлорида или хлорида титана(II), снижающих активность и стереоспецифичность катализатора и ухудшающих свойства полимера.

Полимеризацию в присутствии литиевых катализаторов проводят в изопентане или циклогексане при концентрации мономера 15—20% и температуре 50—60 °С. Продолжительность полимеризации до конверсии более 90% составляет 3—5 ч. Концентрация катализатора и температура полимеризации оказывают влияние на скорость реакции, микроструктуру и молекулярную массу полиизопрена, поэтому очень важным моментом является выбор оптимальных условий проведения процесса [44].

Полимеризация изопрена с титановыми катализаторами проводится в изопентане или другом алифатическом растворителе. В изопентане вязкость растворов полимера минимальна. Этот показатель имеет важное значение для технологического оформления всех стадий производства полиизопрена. От вязкости исходного раствора каучука в большой степени зависит отвод тепла, выделяющегося при полимеризации изопрена, энергия, затрачиваемая на перемешивание и транспортирование раствора полимера, скорость и полнота процессов дезактивации и стабилизации, размеры и форма крошки каучука и производительность водной дегазации. При проведении полимеризации в изопентане поддерживается концентрация мономера 12—15%.

Обеспечение необходимого теплообмена в процессе полимеризации — важное условие получения качественного и однородного по свойствам полимера (удельная теплота реакции полимеризации изопрена составляет 1050 кДж/кг). Если учесть, что растворы полиизопрена представляют собой высоковязкую жидкость, а массо- и теплопередача в таких растворах усложняется реологическими особенностями неньютоновских жидкостей, то существенное значение имеет конструкция аппаратуры для проведения полимеризации в растворе.

Процесс полимеризации изопрена проводят непрерывным способом в батарее из 4—6 аппаратов. Температуру полимеризации увеличивают по ходу процесса с целью достижения конверсии изопрена 85—90%. В качестве полимеризаторов используются аппараты с мешалками, снабженными лопастями и скребками, обеспечивающими интенсивное равномерное перемешивание во всем объеме полимеризатора и непрерывную очистку поверхности теплообмена. Скребок-мешалки позволяют повысить коэффициент теплопередачи в 2—3 раза по сравнению с рамными и турбинными мешалками и предотвратить зарастание поверхности теплообмена полимером.

Съем тепла осуществляется в основном через рубашку реактора, охлаждаемую рассолом. Среди способов отвода теплоты полимеризации известен также метод охлаждения реакционной массы за счет частичного испарения растворителя и мономера. При этом следует принимать меры по предотвращению вспенивания [44].

Следующая технологическая стадия — дезактивация катализатора имеет целью обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов катализатора в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке полимеризата структурирования или деструкции полимера. Для дезактивации катализатора применяются соединения, реагирующие с компонентами катализатора с образованием водорастворимых комплексов. К таким соединениям, в частности, относятся алифатические спирты, кислоты, амины и др.

Из соображений экономичности и эффективности, а также возможности регенерации из отмывной воды, в качестве дезактиваторов катализатора в производстве изопренового каучука применяют метиловый или этиловый спирт. Процесс дезактивации осуществляется в интенсивных малообъемных смесителях и аппаратах с двухвальной Z-образной мешалкой.

Удаление разрушенного катализатора осуществляют путем водной экстракции. Для этого процесса разработано специальное оборудование, в котором происходит смешение высоковязких растворов полимера с водой, разделение полученной эмульсии, экстракция в прямоточно-противоточных системах. Отмывка полимеризата от катализатора проводится непосредственно после его разрушения, так как при хранении неотмытого раствора развиваются процессы структурирования полимера.

Высокая реакционная способность полиизопрена требует применения эффективных методов его стабилизации. Систематические исследования показали необходимость обеспечения высокой степени чистоты полиизопрена в отношении содержания в нем примесей металлов переменной валентности (железо, медь, титан), так как соединения этих металлов ускоряют окислительную деструкцию каучука. Другой способ повышения окислительной стойкости полимера — пассивация переходных металлов, остающихся в каучуке, путем перевода их соединений в неактивную форму, не оказывающую каталитического влияния на окисление полимера.

Эффективными стабилизаторами для каучука СКИ являются соединения аминного и фенольного типа. В промышленном производстве каучука применяется смесь *N*-фенил- β -нафтиламина (незон Д) и *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин. Для получения светлых марок каучука используется 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол).

Стабилизаторы аминного или фенольного типа вводятся в виде раствора в углеводородах или водной суспензии.

Выделение полимера из раствора осуществляется методом водной дегазации, которая включает ряд процессов: эмульгирование полимеризата с водой и паром, крошкообразование, введение антиагломератора для предотвращения слипания крошки, собственно отгонку углеводородного растворителя, осуществляемую в несколько ступеней в условиях оптимального теплового и гидродинамического режимов, транспортирование концентрированной суспензии крошки в воде — пульпы, конденсацию паров растворителя.

Процесс дегазации осуществляется непрерывно и, как правило, в противотоке дегазирующего агента — острого водяного пара и дегазируемой крошки каучука в виде дисперсии ее в воде в присутствии антиагломераторов крошки. При осуществлении противоточного процесса водной дегазации используют или несколько последовательно соединенных аппаратов — дегазаторов или отдельные аппараты. Чаще всего используют двухступенчатую дегазацию.

Сушка каучука после дегазации и отделения крошки от воды проводится на многоходовых сушилках или червячных машинах.

Процесс сушки на многоходовых конвейерных сушилках осуществляется при 100—110 °С. При сушке на червячных агрегатах сначала удаляется основная часть воды на отжимном прессе, после чего каучук пропускают через червячный пресс при повышенных давлениях и температурах. Время прохождения каучука в зоне высоких температур при этом способе сушки минимально. Сушка на червячных машинах более экономична и позволяет получать каучук наиболее однородный по пласто-эластическим свойствам. После сушки каучук поступает на брикетирующие прессы и линию автоматической упаковки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якубчик А. И., Васильев А. А., Жабина В. М. ЖПХ, 1944, т. 17, с. 107—113.
2. Коротков А. А. «Международный симпозиум по макромолекулярной химии». Прага, 1957, доклад 66.
3. Нельсон К. В., Скрипова Л. С., Козлова Н. В. В кн.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М., «Химия», 1965, 88—107 с.
4. Chen H. Yu. Rubb. Chem. a. Techn., 1965, v. 38, p. 90—93.
5. Duch M., Grant D., Macromol., 1970, v. 3, p. 165—174.
6. Schaefer Y. Macromol., 1972, v. 5, p. 427—440.
7. Cornell S. W., Koenig I. L. Macromol., 1969, v. 2, p. 546—549.
8. Vacherot M., Marchal I., Rubb. Chem. a. Techn., 1968, v. 41, p. 418—420.
9. Simak P., Fahrbach G. Angew. makromol. Chem., 1971, Bd. 16—17, S. 309—324.

10. Kössler I., Vodehnal J. Plaste u. Kaut., 1967, v. 14, p. 634.
11. Assioma F., Marchal J. Comp. rend., C, 1966, v. 263, p. 705—707.
12. Hackathorn M. I., Brock M. I. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1295—1302.
13. Коротков А. А., Пиотровский К. Б., Ферингер Д. П. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 89—92.
14. De Chirico A., Lanzani P. C., Bruzzzone M., Piro M. Chim. e Ind., 1972, v. 54, p. 35—39.
15. Марей А. И., Новикова Г. Е., Петрова Г. П. и др. «Каучук и резина», 1974, № 2, с. 5—7.
16. Hirst R. C., Chem. H. Y., Rubb. Chem. a. Techn., 1973, v. 46, p. 22—29.
17. Andrews E. H., Owen P. I., Singh A. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1315—1333.
18. Brock M. I., Hackathorn M. I. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1303—1314.
19. Scott K. W., Trick G. S., Mayor R. H. e. a. Rubb. a. Plast. Age, 1961, v. 42, p. 175—179.
20. Bruzzzone M., Corradini G., Amato F. Rubb. a. Plast. Age, 1965, v. 46, p. 278—283.
21. Hackathorn M. I., Brock M. I. Rubb. Chem. a. Technol., 1972, v. 45, p. 1295—1302.
22. Гармонов И. В. «Каучук и резина», 1973, № 5, с. 6—15.
23. Марей А. И., Новикова Т. Е., Петрова Т. П. и др. Международный симпозиум по изопреновому каучуку. ЦНИИТнефтехим, 1972, т. 1, с. 109—127.
24. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. «Каучук и резина», 1972, № 6, с. 5—7.
25. Петров Г. Н., Коротков А. А. В кн.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М. — Л., «Химия», 1964, с. 101—129.
26. Dolgoplock B. A., Tinyakova E. I., Stefanovskaya N. N. e. a. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 605—615.
27. Бабицкий Б. Д., Береснев В. Н., Большакова Т. Г. и др. Авт. свид. СССР 401154.
28. Margerison I., Newport J. P. Trans. Farad. Soc., 1963, v. 59, p. 2058—2063.
29. Bywater S., Worsfold D. J. J. Organomet. Chem., 1967, v. 10, p. 1—9.
30. Спиринов Ю. Л., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 368—371.
31. Hsieh H. L., J. Polym. Sci., 1965, A, v. 3, p. 181—190.
32. Gebert W., Hinz J., Sinn M. Macromol. Chem., 1971, Bd. 144, S. 97—115.
33. Tobolsky A. V., Rogers C. E. J. Polym. Sci., 1959, v. 40, p. 73—89.
34. Worsfold D. J., Bywater S. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 2884—2892.
35. Багдасарьян А. Х., Долгопlock Б. А., Фролов В. М. Высокомолекуляр. соед., 1969, т. A11, с. 2191—2195.
36. Schue W. H., Worsfold D. J., Bywater S. J. Polym. Sci., 1969, B, v. 7, p. 821—829.
37. Glare W. H., Jones P. C. J. Chem. Soc. D., 1968, v. 23, p. 1434—1437.
38. Morton M., Falvo L. A. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1971, v. 12, p. 398—401.
39. Vialle J. Rev. gen. caout. plast., 1970, v. 47, p. 731—740.
40. Шаталов В. П., Кирчевская И. Ю., Глуховский В. С. и др. Промышленность СК, 1972, № 9, с. 6—8.
41. Долгопlock Б. А., Тинякова Е. И. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., «Наука», 1968, с. 69—112.
42. Коротков А. А., Чеснокова Н. Н., Крупышев М. А. В кн.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М. — Л., «Химия», 1964, с. 14—40.
43. Маранджева Е. Н., Зак А. В., Эстрин А. С. Промышленность СК, 1969, № 8, с. 7—11.
44. Saeki K. Cagacu Soti Plant and Process, 1970, v. 12, p. 40—48.
45. D'Janni J. D. Kaut. u. Gummi Kunst., 1966, v. 19, p. 138—142.
46. Brownstein S., Smith B., Ehrlich G. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3826—3828.
47. Коротков А. А., Маранджева Е. Н., Хренова З. А. В кн.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М. — Л., «Химия», 1964, с. 41—68.

48. *Vyroubal C., Trnėny J.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, p. 2983—3000.
49. *Коротков А. А., Калиничева Н. А., Пичужкина К. П.* В кн.: «Полимеризация изопрена комплексными катализаторами». М. — Л., «Химия», 1964, с. 82—90.
50. *Коротков А. А., Чевычалова К. К., Сорокина Н. И.* В кн.: Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М. — Л., «Химия», 1964, с. 91—100.
51. *Perry D. C., Farson F. S., Schoenberg E.* Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1972, v. 13, p. 1097—1102.
52. *Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П. и др.* Авт. свид. СССР 226155.
53. *Kormer V. A., Vasiliev V. A., Kalinicheva N. A. e. a.* J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2557—2567.
54. *Маранджева Е. Н., Болховец Б. М., Хренова З. А. и др.* Промышленность СК, 1970, № 2, с. 4—7.
55. *Adema E., Bartelink H., Smidt J.* Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1961, v. 80, p. 173—180.
56. *Tkas A.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, p. 1629—1647.
57. *Натта Дж., Паскуон И.* «Кинетика и катализ», 1962, 3, с. 805—829.
58. *Saltman M.* J. Polym. Sci., 1963, A, v. 1, p. 373—384.
59. *Natta G., Porri L., Fiore L.* Gazz. chim. ital., 1959, v. 89, p. 761—774.
60. *Natta G., Porri L., Fiore L.* Makromol. Chem., 1964, Bd. 77, S. 126—138.
61. *Norne S. E., Carman B.* J. Polym. Sci., 1971, A-1, v. 9, p. 3039—3053.
62. *Васильев В. А., Кормер В. А., Калиничева Н. А.,* Высокомол. соедин., 1972, т. Б14, с. 212—213.
63. *Бреслер С. Е., Мосевичкий М. И., Поддубный И. Я. и др.* Высокомол. соедин., 1961, т. 3, с. 820—827.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ДИЕНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

Взаимодействие диеновых полимеров с низкомолекулярными веществами известно с середины прошлого века и широко изучалось на примере единственного в то время эластомера — натурального каучука [1—4]. С сороковых годов этого столетия в круг химических превращений были вовлечены и синтетические эластомеры [5].

Основное направление исследований процессов химической модификации эластомеров и их промышленной реализации состояло в создании новых материалов (смол, клеев, пленок и т. д.) [5] с помощью реакций гидрохлорирования (пленки типа плиофильм, эскаплен [6]), хлорирования (покрытия, клен), циклизации и изомеризации (полимеры плиоформ, термопрен, эскапон [7, с. 939—990; 8]), окисления (раббон), радикальной прививки (гевеяплас).

Другая задача и другое направление модификации — улучшение свойств эластомеров [9—11] — возникли и развиваются в связи с расширением производства стереорегулярных каучуков *цис*-1,4-полиизопрена (СКИ-3) и *цис*-1,4-полибутадиена (СКД), доля которых в общем объеме потребления каучуков в СССР уже в настоящее время составляет около половины и будет неуклонно возрастать.

Вполне обоснованный выбор именно этих эластомеров [12] как основы производства шин и резинотехнических изделий связан с ценным комплексом свойств полиизопрена и полибутадиена и их композиций: хорошими технологическими свойствами сырых резиновых смесей, отличными упруго-гистерезисными и прочностными свойствами, высоким сопротивлением раздиру и износу, температуростойкостью, низкой температурой стеклования и др.

Широкий температурный диапазон проявления эластических свойств обуславливается большой гибкостью макромолекул *цис*-1,4-полидиенов и низким межмолекулярным взаимодействием [13, с. 73—77], которое можно оценить значениями параметра растворимости 34 МДж/м³, аморфностью этих эластомеров в обычных условиях эксплуатации и в то же время способностью *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутадиена, вследствие их стереорегулярности, к кристаллизации.

Чисто углеводородная структура диеновых полимеров одновременно с высокой эластичностью придает этим полимерам и их смесям с наполнителями, в том числе и с активными, низкую когезионную прочность и плохую адгезию к полярным поверхностям. Эти недостатки диеновых полимеров относятся прежде всего к синтетическому *цис*-1,4-полиизопрену, от которого можно было

ожидать идентичности натурального каучуку — природному *цис*-1,4-полиизопрену, и создают значительные трудности в производстве, например, большегрузных шин, в креплении резины к полимерному и металлокорду; возникают затруднения при создании клеев на основе синтетического полиизопрена [14, с. 221—243; 245—262; 297—306].

Натуральный каучук, как и СКИ-3, характеризуется низким значением плотности энергии когезии, однако невулканизованные сажевые смеси на основе НК отличаются высокой когезионной прочностью (сопротивление разрыву 1,5—2,0 МПа по сравнению с 0,1—0,4 МПа для СКИ-3), НК обладает также значительно лучшей адгезией к стали и успешно применяется в производстве клеев. Поэтому проблема получения синтетического полиизопрена, по свойствам не уступающего натуральному, была прежде всего связана с выяснением отличий в строении, определяющих различия в свойствах этих двух полимеров.

В литературе приводится несколько точек зрения о причинах низкой когезионной прочности синтетического полиизопрена по сравнению с натуральным, которую объясняют меньшей молекулярной массой, меньшей стереорегулярностью, наличием в натуральном каучуке полярных групп.

В настоящее время имеется уже достаточно материала для обсуждения этих вопросов. Исследования, проведенные во ВНИИСК [14, с. 33—71; 15], позволили оценить влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения каучука СКИ-3 на когезионную прочность его сажевых смесей. Было показано, что когезионная прочность невулканизованных сажевых смесей типа брекерной изменяется от 0,05—0,06 до 0,3 МПа при изменении вязкости по Муни каучука СКИ-3 от 40 до 110. Аналогичную закономерность повышения когезионной прочности (до 0,5 МПа) с увеличением молекулярной массы наблюдали и у каучука СКИЛ (полиизопрен, полученный с литиевым катализатором) [16]. В то же время смеси на основе глубоко деструктированного вальцеванием НК [вязкость по Муни (Б-1-4-100) меньше 40] обладают достаточно высокой когезионной прочностью — около 1,0 МПа.

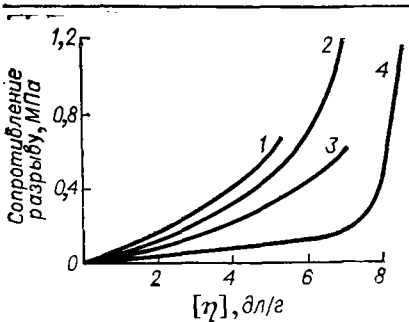


Рис. 1

Зависимость сопротивления разрыву от характеристической вязкости изопреновых каучуков:

1 — НК; 2 — СКИ-3 (узкое ММР); 3 — СКИЛ (узкое ММР); 4 — СКИ-3 (широкое ММР).

На основе синтетического полиизопрена могут быть получены смеси с высокой когезионной прочностью только в случае применения полимера с чрезвычайно большой молекулярной массой (около $1,5 \cdot 10^6$) и узким молекулярно-массовым распределением, причем расширение ММР даже при сохранении больших значений средней молекулярной массы приводит к падению когезионной прочности (рис. 1).

Практическое решение задачи повышения когезионной прочности применением стереорегулярного полиизопрена с высокой молекулярной массой и узким ММР весьма проблематично, несмотря на то, что синтез такого полимера вследствие успехов в области полимеризации под влиянием комплексных катализаторов принципиально возможен. Переработка высокомолекулярного полимера чрезвычайно затруднительна и связана с сильной деструкцией полиизопрена, что приводит к резкому снижению молекулярной массы, расширению ММР и, следовательно, к понижению когезионной прочности.

Наличие в каучуке СКИ-3 специфического геля, создающего редкую пространственную сетку, не может привести к повышению когезионной прочности сажевых смесей из-за разрушения рыхлого геля в процессе приготовления смеси, в то время как плотный, неразрушающийся гель ухудшает рабочие свойства смеси, вызывает «шубление» при вальцевании, препятствует наложению корда и т. д. [14, с. 73—91].

Влияние микроструктуры на когезионную прочность можно проследить при сопоставлении каучуков СКИ-3 (96—98% *цис*-1,4-звеньев) и СКИЛ (90—92%). Повышение стереорегулярности способствует увеличению когезионной прочности, однако последняя не достигает уровня НК (рис. 1,2). Имеется сообщение о синтезе полиизопрена с высокой когезионной прочностью из особо чистых продуктов [14, с. 93—108]. Роль микроструктуры иллюстрируется

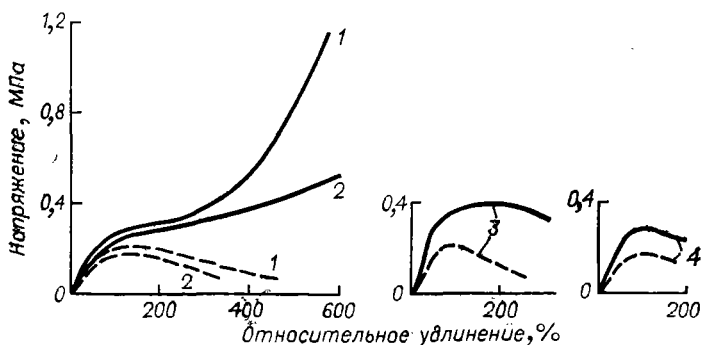


Рис. 2
Кривые напряжение — удлинение невулканизованных сажевых смесей на основе немодифицированных (— — —) и модифицированных нитрозаном К (—) каучуков: 1 — СКИ-3; 2 — СКИЛ; 3 — СКД; 4 — СКС.

также тем [15], что частичное структурирование каучуков *N*,4-динитрозо-*N*-метиланилином (нитрозаном К) способствует повышению прочности прежде всего у полимеров с регулярной структурой (см. рис. 2). На основании этих данных можно было бы полагать, что дальнейшее повышение стереорегулярности может привести к получению полиизопрена с высокой когезионной прочностью. Однако такому заключению противоречит то хорошо известное обстоятельство, что золь натурального каучука, которому приписывается высокая однородность микроструктуры, не обладает когезионной прочностью [17]. Обнаружено [15] также, что введение в сажевые смеси НК окиси цинка повышает их сопротивление разрыву от 0,6 до 1,4 МПа, по-видимому, вследствие образования солевых связей в результате омыления карбоксильных групп НК и их производных или координационного взаимодействия ионов металла с азотсодержащими группами НК. Все это позволило выделить как одно из основных различий между натуральным и синтетическим полиизопреном наличие у первого полярных групп и некаучуковых примесей, обуславливающих некоторые технические свойства НК: рассматриваемой здесь когезионной прочности, адгезии, клеящей способности, особенностей вулканизации и свойств вулканизатов, стабильности каучука, вязкостных свойств растворов НК. Практически к таким же выводам о роли полярных групп в НК пришли в работе [18].

Можно было полагать, что модификация — введение функциональных полярных групп в молекулу синтетического полиизопрена — придаст ему ряд важных свойств, повысит его «сходство» с НК при сохранении основного комплекса физико-механических показателей, но при этом имелось опасение некоторого ухудшения свойств, связанного с нарушением регулярности строения макромолекул.

Определенным обоснованием целесообразности модифицирования полиизопрена явилось рассмотрение натурального каучука как каучука модифицированного и процесса серной вулканизации как процесса модификации.

Были проведены исследования по получению изопренового каучука, содержащего различные функциональные группы, и сажевых смесей на его основе с высокой когезионной прочностью в невулканизованном состоянии и вулканизатов с высокой адгезионной прочностью. Эти исследования показали принципиальную возможность синтеза полимеров нового типа с ценным комплексом свойств — стереорегулярных полимеров диенов, полученных с помощью металлоорганического катализа и содержащих полярные группы в результате вторичного химического акта модификации полимерных цепей.

Модификация осуществлялась в растворе полимера, полученного полимеризацией изопрена с помощью каталитической системы $R_3Al + TiCl_4$ в органическом растворителе (углеводородах) до конверсии мономера 90—95%, после проведения стадий дезактивации, удаления катализатора и стабилизации полиизопрена перед

Содержание функциональных групп в модифицированном полимере, определенное радиохимическими методами, ИК-спектроскопией и потенциометрическим титрованием, составляло 0,15—0,4% (масс.), содержание галогена (хлора или брома) — до 2%. Температура стеклования модифицированного полиизопрена равнялась $-69 \div -70^\circ\text{C}$.

Свойства полученных полимеров, их сажевых смесей и наполненных вулканизатов приведены в таблице. Введение в макромолекулу полиизопрена карбоксильных групп (каучук СКИ-3К) гидроксильных (совместно с галогеном, каучук СКИ-3М) или азоткислородсодержащих (каучук СКИ-3А) позволяет получать невулканизованные смеси с высокой когезионной прочностью и вулканизаты с исключительно ценными свойствами.

Кривая напряжение — удлинение для невулканизованной сажевой смеси на основе модифицированного каучука по форме напоминает кривую для смеси НК. В отличие от СКИ-3 для модифицированного каучука наблюдается резкое возрастание напряжения при растяжении более чем на 200% (рис. 3).

Невулканизованные сажевые смеси на основе карбоксилсодержащего полиизопрена обладают большой термопластичностью вследствие легкого разрушения солевых связей при нагревании, в то время как создание редкой сетки ковалентных связей реакцией гидроксилсодержащего полимера с полиизоцианатами позволяет и при повышенной температуре сохранить весьма высокую прочность. Редкая сетка не ухудшает технологических свойств смеси. Межмолекулярные связи в НК и его взаимодействие с сажей при нагревании резко ослабевают.

Ниже приведены значения сопротивления разрыву невулканизованных резиновых смесей на основе изопреновых каучуков при различных температурах испытания:

Сопротивление разрыву, МПа	НК	СКИ-3	СКИ-3К	СКИ-3М
при 20°C	2,40	0,15	1,69	3,52
при 70°C	0,05	—	0,19	1,10

Строение и лабильность связей проявляются и в значении усадки смеси, уменьшающейся в ряду $\text{СКИ-3М} > \text{НК} > \text{СКИ-3} \geq \text{СКИ-3К}$.



Рис. 3

Кривые напряжение — удлинение невулканизованных сажевых смесей на основе немодифицированных и модифицированных изопреновых каучуков:

1 — НК; 2 — СКИ-3М; 3 — смесь СКИ-3М и СКИ-3; 4 — СКИ-3К; 5 — СКИ-3.

Показатели	Тип каучука						
	НК	СКИ-3	СКИ-3К	Смесь СКИ-3 и СКИ-3К в отношении 70 : 30	СКИ-3М	Смесь СКИ-3 и СКИ-3М в отношении 70 : 30	СКИ-3А
<i>Резиновые смеси</i>							
Напряжение, МПа							
при 100% удлинении	0,33	0,21	0,49	0,35	0,37	0,26	0,28
при 300% удлинении	0,71	0,20	1,22	0,64	0,95	0,46	0,36
Сопротивление разрыву, МПа	1,58	0,19	3,5	0,74	2,63	1,4	1,82
Относительное удлинение, %	630	1600	750	1370	870	1020	960
Отношение остаточного удлинения к относительному	0,32	0,55	0,23	0,41	0,21	0,34	0,26
Усадка, %	17	14	13	14	19	14	—
<i>Вулканизаты</i>							
Напряжение при удлинении 300%, МПа	19,0	13,5	15,8	14,7	17,3	16,0	13,6
Сопротивление разрыву, МПа							
при 20 °С	33,0	32,5	30,0	28,7	34,0	32,0	29,9
при 100 °С	22,0	21,0	21,0	22,1	22,6	21,0	20,8
Относительное удлинение, %	440	490	460	510	470	470	530
Остаточное удлинение, %	20	22	21	23	—	19	—
Сопротивление раздиру, к Н/м							
при 20 °С	122	89	—	—	72	87	74
при 100 °С	60	51	—	—	55	50	42
Эластичность по отскоку, %							
при 20 °С	52	53	56	48	58	57	52
при 100 °С	70	72	66	70	78	75	63
Выносливость, тыс. циклов	720	720	—	—	365	720	—
Теплообразование по Гудричу, °С	57	56	62	—	53	55	57
Коэффициент морозостойкости	0,38	0,37	—	—	0,60	—	—
Прочность связи резины со сталью, МПа	0,95	0,03	0,73	0,81	2,5	1,8	—

Клейкость резиновых смесей у модифицированных полиизопренов на уровне серийного СКИ-3. Подвулканизация смесей при подобранной рецептуре такая же, как у НК или СКИ-3. Эластичность по отскоку у резин на основе каучука СКИ-3К при 20°C несколько выше, чем у каучука СКИ-3 и НК, однако с повышением температуры эластичность резин из СКИ-3К растет медленнее, и при 70 и 100°C она уступает по этому показателю резинам из СКИ-3 и НК. С повышением температуры, как уже отмечалось, разрушаются слабые солевые и водородные связи, что может приводить к увеличению потерь на внутреннее трение, снижению эластичности, повышению теплообразования.

Вулканизаты наполненного модифицированного каучука СКИ-3М характеризуются высокими значениями напряжения при растяжении и сопротивления разрыву (на уровне этих показателей для натурального каучука), более высокой эластичностью при 20 и 100°C и меньшим теплообразованием. Наличие в полиизопрене полярных групп (галогена и гидроксильной) обеспечивает некоторое повышение прочности невулканизованных резиновых смесей и вулканизатов, но введение структурирующих низкомолекулярных веществ (например, диизоцианатов) значительно усиливает эффект модификации. Присутствие в полиизопрене сложноэфирных групп в количестве 1—2% (мол.) практически не влияет на когезионную прочность невулканизованных сажевых смесей вследствие незначительного увеличения межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия с наполнителем. В присутствии окисей и гидроокисей двухвалентных металлов, смеси на основе полиизопрена со сложноэфирными группами в жестких режимах смешения (140°C, из-за трудности омыления) обнаруживают увеличение когезионной прочности, при этом возможно образование бессерных солевых вулканизатов с сопротивлением разрыву около 20 МПа.

Введение полярных групп в полиизопрен существенно, на порядок, повышает адгезионную прочность вулканизатов к стали: от 0,03—0,05 МПа у СКИ-3 до 0,7—0,8 МПа, т. е. до уровня НК, у СКИ-3К и до 2,0—2,5 МПа у СКИ-3М. Значительный вклад в увеличение адгезионной прочности вулканизатов на основе каучука СКИ-3М вносят уретановые группировки, образующиеся при взаимодействии гидроксильных групп полимера с диизоцианатами.

Резины на основе модифицированного полиизопрена обладают заметно лучшей морозостойкостью, по-видимому, вследствие снижения их кристаллизруемости. Описана модификация натурального каучука тиокислотами или малеиновым ангидридом для получения специальной «полярной» марки НК [3]. Модификация как способ повышения морозостойкости резин, можно полагать, будет иметь еще большее значение для бутадиенового каучука.

Технически и экономически целесообразно применение смесей модифицированного (например, карбоксил- и гидроксилсодержащего) и немодифицированного полиизопренов. Увеличение когезионной прочности, изменение эластичности по отскоку, отношение остаточного удлинения к относительному и некоторые другие свой-

ства являются для данной смеси аддитивными, прочность связи с сталью при содержании модифицированного каучука 30—100% весьма высока и практически постоянна.

Модифицированный изопреновый каучук уступает НК и СКИ-3 по сопротивлению раздиру и усталостной выносливости. Применение специальной сероускорительной группы позволяет уменьшить или устранить это различие. Вулканизаты смесей серийного и модифицированного полиизопрена имеют близкие значения сопротивления раздиру.

Высокими прочностными характеристиками в широком температурном диапазоне обладают вулканизаты ненаполненного модифицированного каучука СКИ-3М. Ниже приведены свойства ненаполненных вулканизатов на основе каучуков:

	НК	СКИ-3	СКИ-3М
Сопротивление разрыву, МПа			
при 20 °С	29,4	28,9	29,2
при 130 °С	4,0	2,7	5,4
при 150 °С	2,0	2,0	1,0
Относительное удлинение, %			
при 20 °С	950	965	1060
при 130 °С	605	440	700
при 150 °С	390	190	360
Остаточное удлинение, %			
при 20 °С	15	10	15
при 130 °С	10	10	10
при 150 °С	15	5	10

Модифицированный полиизопрен, стабилизированный теми же антиоксидантами, что и каучук СКИ-3, сохраняет стабильность в течение года и более. Прочность наполненных резин после старения при 100 °С в течение 72 ч у каучуков СКИ-3 и СКИ-3М одинакова, порядка 20—21 МПа.

Интересно отметить, что модификация и натурального каучука в искусственно приготовленных растворах, например введением гидроксильных групп по реакции электрофильного присоединения, с последующим добавлением в резиновую смесь диизоцианата повышает сопротивление разрыву смеси с 1,5 до 4,5—6,0 МПа и улучшает прочностные и эластические свойства вулканизатов. По существу такого же эффекта (введение в полимер гидроксильной группы и его структурирование) достигают при модификации НК нитрозофенолом и диизоцианатами.

Практическое значение может иметь модификация каучуков СКИЛ или IR-305, получаемых в растворе с применением литий-органических соединений. Несмотря на меньшую стереорегулярность (90—92% *цис*-1,4-звеньев), после введения гидроксильных групп наполненные смеси на основе СКИЛМ (или IR-305) приобретают высокую когезионную прочность (см. рис. 3), что позволяет предполагать возникновение у сажевых смесей из модифицированного СКИЛМ при растяжении определенной упорядоченности.

Таким образом, модификация полиизопрена введением функциональных полярных групп является эффективным способом улучшения свойств его невулканизованных смесей и вулканизатов и может быть осуществлена как дополнительная технологическая стадия в его производстве.

Исследование процесса кристаллизации модифицированного полиизопрена (каучука СКИ-3М) dilatометрическим методом [14, с. 109—127] показало, что введение даже небольшого количества полярных атомов и групп (до 1,5%) снижает скорость кристаллизации. В то же время модификация полиизопрена структурирующим агентом нитрозаном К вследствие возникновения слабых химической и физической сетки в определенных условиях способствует ускорению кристаллизации полиизопрена. Действительно, в дальнейшем при рентгенографическом изучении кристаллизации при растяжении наполненных смесей НК, СКИ-3 и СКИ-3, модифицированного различными функциональными группами, было показано [21], что сажевые смеси на основе каучука СКИ-3 с функциональными группами при растяжении на 300—400% обнаруживают кристаллические рефлексy, аналогичные наблюдаемым для натурального каучука, в то время как смеси на основе каучука СКИ-3 не обнаруживают кристаллических рефлексов при растяжении до 1000%. Температура плавления кристаллитов модифицированного каучука СКИ-3М составляет 50—60°C (в зависимости от метода модификации), т. е. ниже, чем у кристаллитов натурального каучука (65°C), вследствие большей дефектности. Это исследование ярко иллюстрирует роль кристаллизации в возникновении когезионной прочности. Имеется четкая связь степени кристаллизации и прочности ненаполненных сополимеров этилена и пропилена в зависимости от содержания пропилена [22].

Следовательно, образование кристаллических структур при растяжении невулканизованных наполненных смесей на основе модифицированного полиизопрена высокой стереорегулярности (СКИ-3М), рост когезионной прочности смесей на основе модифицированного полиизопрена меньшей стереорегулярности (СКИЛМ) позволяют сделать вывод, что некоторое нарушение регулярности строения макромолекул, вносимое модификацией, компенсируется возникновением при растяжении большей упорядоченности всей деформируемой системы; в некотором отношении эта упорядоченность более эффективна.

Однако не только кристаллизация, по-видимому, способствует повышению когезионной прочности резиновых смесей. Например, наполненные смеси на основе карбоксилсодержащего изопренового каучука — содержание карбоксильных групп не выше 0,25% (мол.) — обладают высокой когезионной прочностью из-за развития ориентационных эффектов, но не обнаруживают кристаллических рефлексов при растяжении вплоть до разрыва. Увеличению

прочности при малых деформациях и повышенной температуре способствует также редкая сетка.

Изложенные позиции могут помочь в выборе эластомеров — объектов модификации, которые должны отвечать требованиям возможности реализации ориентационных эффектов и кристаллизации в температурных условиях применения резиновой смеси. Эластомеры, не кристаллизующиеся вообще (сополимер бутадиена и стирола) или не кристаллизующиеся в условиях испытания (цис-1,4-полибутадиен), не обнаруживают большого увеличения когезионной прочности (см. рис. 2, кривые 3 и 4).

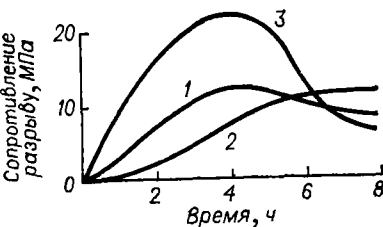
Рост прочности у синтетического полиизопрена без полярных групп с большой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением можно достаточно полно объяснить в рамках теории вязкоупругости линейных полимеров [23]. Высокие напряжения при деформации сажевых смесей стереорегулярных модифицированных полимеров, как было показано, связаны с их способностью к кристаллизации. Роль стереорегулярности в кристаллизации полимеров очевидна [24, с. 145—173; 25; 26, с. 205—220]. Полярные группы увеличивают общее межмолекулярное взаимодействие и вязкость системы, усиливают взаимодействие с наполнителем за счет образования химических связей и адсорбционного связывания, которое способствует и увеличению напряжения при деформации и собственно кристаллизации, а также повышают суммарную скорость кристаллизации вследствие ускорения ее первой стадии — зародышеобразования.

Существенные отличия модифицированного полиизопрена, сближающие его с натуральным каучуком, обнаружены при электронно-микроскопическом исследовании изменения морфологии полиизопренов [27] в условиях неускоренной серной вулканизации ненаполненных смесей. В системе СКИ-3 — сера при вулканизации лишь после 8 ч прогрева образуются глобулы, в то время как для систем НК и СКИ-3М с серой характерным является исходное состояние с глобулярными структурами и в ходе вулканизации происходит увеличение размера глобул.

Изменение сопротивления разрыву в процессе неускоренной серной вулканизации полиизопренов приведено на рис. 4. Высокая скорость вулканизации НК и СКИ-3М может быть объяснена наличием соответственно природных ускорителей и атомов галогена в полимерной цепи, при введении которых, например в

Рис. 4

Зависимость сопротивления разрыву вулканизатов от продолжительности неускоренной серной вулканизации различных каучуков:
1 — НК; 2 — СКИ-3; 3 — СКИ-3М.
Состав смеси: каучук 100 ч. (масс.), сера 5 ч. (масс.).



бутылкачук [28], ускоряется вулканизация, возможно вследствие возникновения боковых двойных связей. Высокая прочность вулканизата СКИ-3М по сравнению с НК и СКИ-3 свидетельствует о существенном отличии морфологии модифицированного полиизопрена, несмотря на весьма незначительное количественное изменение структуры (молярная концентрация полярных групп менее 2%).

Модификация не только повышает когезионные и адгезионные свойства синтетического полиизопрена, но и дает возможность создать клеи на его основе. Полиизопрен с гидроксильной или карбоксильной группой может быть использован для получения клеев в композициях с полиизоцианатами, эпоксидными смолами и т. д. Модификация полиизопрена бромной водой, рассматриваемая как электрофильное присоединение НОВг, позволяет получить клей с высокой теплостойкостью [14, с. 289—306].

Принципиальное улучшение свойств и расширение областей применения нового типа эластомеров — бутадиен-стирольных термоэластопластов — достигается модификацией бутадиеновой части сополимера введением карбоксильных или сложноэфирных групп. Увеличение межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей карбоксильных групп и, в еще большей степени, образование солевых карбоксильных связей повышает сопротивление разрыву даже при 100°C, уменьшает остаточное удлинение при сохранении способности перерабатываться методами литья и экструзии [29]. Реакция оксосинтеза с блоксополимером протекает более эффективно, чем с полиизопреном, по-видимому, вследствие большего содержания боковых винильных групп и большей реакционной способности бутадиеновых звеньев.

Сведения о химических превращениях полидиенов, и более всего НК, с целью модификации их свойств систематизированы в известных монографиях и сборниках, в обзорных статьях [1—5, 9, 10, 34]. Теоретические аспекты реакционной способности полимеров изучали в работах [30, 31].

Взаимодействие полимеров с низкомолекулярными реагентами может осуществляться в массе каучука, при приготовлении резиновой смеси, в растворе или эмульсии. Специфическим методом модификации является вулканизация каучука в присутствии непредельных соединений с функциональными группами, приводящая к образованию микрогетерогенной системы с интересным комплексом свойств [32, 33].

Модификация каучука или резиновой смеси на каждой из стадий их переработки имеет свои преимущества и недостатки. Модификация полимеров в растворе приобрела особое значение в связи с освоением растворной полимеризации изопрена, бутадиена и других мономеров под влиянием комплексных и анионных металлоорганических катализаторов. Промышленная реализация этого процесса связана с преодолением ряда технологических и химических трудностей: необходимостью эффективного смешения высоковязких растворов полимера с маловязкими реагентами, возможностью применения в качестве растворителей только углеводо-

родов, наличием в системе незаполимеризовавшегося мономера, остатков катализатора, стоппера, воды.

В крупном промышленном масштабе сейчас выпускается один тип эластомера, продукта полимераналогичных реакций, — галогенированный (галоген — хлор или бром) бутилкаучук. Несомненно, что возможности методов модификации неограниченны и их изучение «...ни в какой мере не следует рассматривать как прочитанную страницу учения о каучуке» [1, с. 182].

Ниже дан краткий обзор литературы о новых направлениях в области модификации диеновых полимеров, высказан ряд соображений о задачах и возможностях химической модификации эластомеров.

Привитая сополимеризация под действием радикальных инициаторов как метод введения в диеновые полимеры функциональных групп весьма заманчива вследствие доступности прививаемых мономеров и инициаторов самой различной природы и технологической простоты процесса.

Наряду с фотохимическим и радиационным иницированием и применением высокомолекулярных инициаторов наибольшее развитие получили прививка под влиянием низкомолекулярных инициаторов и механо-химическая прививка [34—37].

Интенсивными исследованиями было показано, что предположение о протекании прививки к непредельным полимерам, так же как и к насыщенным, в результате реакций переноса растущей цепи прививаемого мономера на готовый полимер вследствие низкой скорости взаимодействия полимера с инициатором не учитывает повышенную реакционную способность диеновых полимеров и противоречит экспериментальным данным о влиянии типа инициатора на процесс прививки. При исследовании систем полибутадиен — акрилонитрил [38] и полибутадиен — стирол [39] были подтверждены результаты изучения системы НК — метилметакрилат [40] и показано, что привитые полимеры получают лишь при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила, тогда как динитрил азонизомасляной кислоты (диниз) дает только смесь гомополимеров.

Обнаруженное рядом авторов [41] наличие у диниза небольшой активности в прививке винильных мономеров к латексу НК может быть связано с присутствием в НК функциональных групп, например серусодержащих, коренным образом меняющих механизм прививки, что следует особенно подчеркнуть и учитывать при сопоставлении реакций синтетического и натурального полиизопренов.

Радикальное присоединение непредельных кислот, которые по сравнению с эфирами более эффективно изменяют свойства эластомеров, изучалось тем не менее значительно реже. Показано [42], что степень прививки акриловой кислоты в толуольном растворе НК выше, чем метакриловой. К сожалению, почти во всех исследованиях по прививке подробно не описываются свойства привитых полимеров. Некоторым исключением являются работы

1950-х гг. [43] по прививке к НК тиокислот, которая дает возможность значительно улучшить прочностные свойства, морозостойкость, получить бессерные вулканизаты и т. д. Все же из-за способности меркаптосоединений вызывать деструкцию, гелеобразование и изомеризацию диеновых полимеров практическая ценность их как модификаторов эластомеров полностью не ясна.

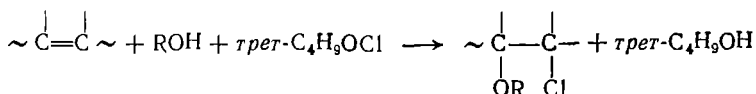
Широко известные работы по прививке к полиизопрену малеинового ангидрида в растворе пока не доведены до промышленной разработки. С другой стороны, значительный интерес вызывает механохимическая прививка малеинового ангидрида [44, 45], реализация которой облегчается применением в промышленности для сушки при температуре свыше 150°C червячных прессов и возникающего отсюда совмещения стадий сушки и модификации в отсутствие мономера. При исследовании свойств модифицированного малеиновым ангидридом полиизопрена в одной из наиболее обстоятельных работ по физике и химии модификации [18] было констатировано улучшение когезионной прочности и динамических свойств вулканизатов и вместе с тем некоторое снижение сопротивления раздиру. Можно сделать вывод, что во многих отношениях эффект модификации не зависит от способа введения и природы функциональных групп (гидроксильная, карбоксильная, азотсодержащая) и характеризуется общими чертами физической картины изменения свойств.

В связи с разработкой технологии получения синтетических латексов из растворов отгонкой растворителя и мономера заслуживают внимания исследования по прививке в эмульсии; это дает возможность удалить до модификации непрореагировавший мономер и применять окислительно-восстановительные системы. Прививка метакриловой кислоты в латексе сополимера бутадиена и стирола [46] наряду с улучшением свойств каучука повышает стабильность латекса. Ясно также, что прививка кислот к полиизопрену в растворе сделает полимер поверхностно-активным и облегчит создание эмульсий и латексов.

Галогенирование и гидрогалогенирование полиизопрена является, как уже отмечалось, одним из наиболее развитых методов получения на основе эластомеров материалов с новыми физическими свойствами: пленок, покрытий, адгезивов, клеев и др. [1—5, 7, ст. 905—938]. Однако синтез полиизопрена с небольшим содержанием галогена и полностью сохраняющего эластичность систематически не проводился. Между тем на примере галогенированного бутилкаучука [28] видно, что даже 1,5—3% галогена в цепи значительно улучшает адгезию, тепло- и атмосферостойкость вулканизатов. В результате введения галогена повышается скорость серной вулканизации, возникает возможность структурирования аминами, активируются процессы радикальной прививки.

Интересное исследование [47] аддитивного галогенирования полиалкеномеров с получением кристаллизующихся полимеров подтверждает большие перспективы применения галогенирования для синтеза и модификации регулярно построенных полимеров.

Электрофильное присоединение под влиянием положительно заряженного галогена по схеме



предложено как метод введения в диеновые каучуки различных функциональных групп [R может быть H, $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $\text{OC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $\text{OC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}'$ и др.] без деструкции и изменения микроструктуры полимера [48].

Полимеры, модифицированные по этой реакции и содержащие гидроксильные группы, обладают комплексом свойств, описанным выше для каучуков СКИ-3М, а содержащие карбоксильные группы — по когезионной прочности и способности вулканизоваться окислами металлов аналогичны каучуку СКИ-3К.

Описано [49] применение гипохлоритов для присоединения анионов гидросилсодержащих неорганических соединений (H_2SO_4 , RSO_3H , $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$ и др.), придающих диеновым полимерам высокую реакционную способность.

Присоединением сульфенилхлоридов, протекающим с большой скоростью при комнатной температуре, получают полимеры с изоцианатными, галогенкремнийорганическими и другими активными группами [50].

Электрофильное присоединение под влиянием катиона H^+ описано [51] на примере прямой этерификации полибутадиена смесью карбоновой и серной кислот; полученный полиэфир действием спирта превращают в полигидроксиполибутадиен. Присоединение под влиянием протона из-за доступности катализаторов очень интересно, однако для реализации метода необходимо исследование побочных реакций циклизации, также катализируемых протоном.

Модификация нитрозосоединениями наиболее распространена при получении резиновых смесей, и механизм взаимодействия нитрозосоединений с диеновыми полимерами и модельными соединениями изучался рядом авторов [52—55]. Показана возможность присоединения к полимерам антиоксидантов и синтеза полидиенов с различными функциональными группами. Смешение полимеров с карбоксильными и аминными группами позволяет осуществить кислотно-основное взаимодействие в макромолекулах и получить системы со специфическими свойствами.

Биполярное присоединение к полибутадиену фенолгидроксил-амина и бензальдегида [56] приводит к получению полимера, содержащего гетероциклы и имеющего несколько более высокие прочностные показатели, по мнению авторов, вследствие усиления взаимодействия с сажей.

Металлирование [57] диеновых полимеров, осуществляемое теми же катализаторами, что и полимеризация мономеров в растворе, — соединениями щелочных металлов, в присутствии азотсодержащих комплексообразователей или при нагревании, дает возможность получать полимеры с карбоксильными, гидроксильными

и другими функциональными группами при взаимодействии с низкомолекулярными реагентами (окись углерода, окиси алкенов, галогенсиланы), анионной прививкой олефиновых мономеров или синтезом блоксополимеров при реакции с поливинилхлоридом и другими полимерами.

Отметив возможности улучшения свойств диеновых полимеров реакциями окисления, взаимодействия с карбенами, с комплексами трехокиси серы и оснований Льюиса, гидрирования, которое хотя и не является методом введения полярных групп, но также способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, следует остановиться на более новых методах модификации элементоорганическими соединениями.

Описано катализируемое соединениями платины присоединение замещенных силанов, имеющих связь $\text{Si}-\text{H}$, и радикальная прививка непредельных силанов, позволяющие получить реакционноспособные полимеры, отверждаемые, например, на холоду, согидролизуемые с галогенсиланами и т. д. [58]. Перспективы получения на основе углеводородных полимеров с силоксановыми боковыми цепями эластомеров с ценными свойствами (тепло- и морозостойкость, сопротивление истиранию и др.) иллюстрируются свойствами уже изученных смесей каучуков общего назначения с небольшими (5—10%) добавками силоксановых полимеров [59, 60].

Аналогично кремнийорганическим соединениям присоединяются бораны и дибораны. Легкость их окисления позволяет синтезировать углеводородные полимеры с гидроксильными и карбоксильными группами. Изучена модификация полидиенов фосфорорганическими соединениями различных классов [61].

Модификация диеновых эластомеров не только улучшает технологические и физико-механические свойства смесей и вулканизатов в условиях существующей технологии, но и открывает ряд возможностей в интенсивно разрабатываемых новых процессах: получения литьевых композиций и гранулирования каучуков. В первом случае целесообразно исследовать смесь, содержащую высокомолекулярный полиизопрен с функциональными группами и низкомолекулярные жидкие полимеры, при нагревании которой в присутствии сшивающих агентов из маловязкой наполненной системы образуется вулканизат с заданными свойствами, определяемыми в значительной степени присутствием высокомолекулярного полиизопрена. В другом случае может быть использовано частичное структурирование модифицированных полимеров для облегчения их грануляции или совмещение стадий модификации в массе и грануляции [62].

Все же основная задача модификации диеновых полимеров — исследование путей синтеза эластомеров, прежде всего на основе полиизопрена, ни по одному из важнейших свойств (когезионная прочность, адгезия, эластичность, сопротивление раздиру и др.) не уступающих натуральному каучуку, а напротив, по некоторым из них превосходящих его, и выбор оптимального среди таких методов для промышленной реализации.

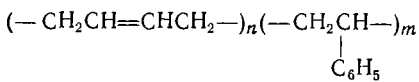
1. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 392 с.
2. Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967, т. 1, 504 с.; т. 2, 536 с.
3. Mast W. C. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol. 2nd Ed. V. 17, N. Y., Interscience, 1968, p. 646—660.
4. Cunnin J. I., Porter M. Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol. Ed. H. Mark and N. G. Gaylord. V. 12. N. Y., Intersci., 1970, p. 595—630.
5. Ианни Дж. Д. В кн.: Синтетический каучук. Под ред. Г. С. Уитбн. Пер. с англ. под ред. И. В. Гармонова. Л., Госхимиздат, 1957, с. 595—630.
6. Горбачев Ю. Г. Автореф. канд. дисс. М., МТИ мясной и молочной промышленности, 1969. 21 с.
7. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. N. Y., Interscience, 1969, v. 23, part 2, p. 1044.
8. Пономарев Л. Т. Эскапоновая электрическая изоляция. Л., «Энергия», 1969. 192 с.
9. Locke T. M. Progr. Rubb. Technol., 1969, v. 33, p. 15—27; 1970, v. 34, p. 33—42; 1971, v. 35, p. 13—21.
10. Morgan D. R. Progr. Rubb. Technol., 1969, v. 33, p. 35—52; 1971, v. 35, p. 29—53.
11. Титорский И. А. Автореф. докт. дисс. М., МИТХТ, 1972. 48 с.
12. Долгоплов Б. А. Вестн. АН СССР, 1963, № 4, с. 9—21.
13. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. Пер. с англ. под ред. Г. Л. Слонимского и Г. М. Бартенева. М., «Химия», 1964. 324 с.
14. Международный симпозиум по изопреновому каучуку. Т. 1, М., 1972, с. 245—262.
15. Смирнов В. П. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974. 20 с.
16. Шаталов В. П., Юдин В. П. и др. Промышленность СК, 1974, № 8, с. 6—9.
17. Gregg E. C., Masey J. H. Rubb. Chem. and Techn., 1973, v. 46, № 1, p. 47—66.
18. Lutfik P., Rellogge J. M. Kaut. u. Gummi Kunst., 1973, Bd. 26, № 10, S. 446—452.
19. Маранджева Е. Н., Эстрин А. С., Имянитов Н. С. и др. «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 57—59.
20. Коган Л. М., Кроль В. А., Монастырская Н. Б. и др. Высокомолекулярные соединения, 1975 (в печати).
21. Курлянд С. К., Смирнов В. П., Эстрин А. С. и др. ДАН СССР, 1975 (в печати).
22. Афанасьев И. Д., Курлянд С. К., Марей А. И. Промышленность СК, 1974, № 3, с. 1—4.
23. Виноградов Г. В. В кн.: Физико-химия полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968, с. 241—269.
24. Трелоар Л. Физика упругости каучука. Пер. с англ. под ред. Е. В. Кувшинского. М., ИЛ, 1953, 240 с.
25. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., «Химия», 1973, 240 с.
26. Гуль В. Е., Кулзнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1972, 320 с.
27. Зубов П. И., Михеев А. И., Киселев М. Р. Колл. ж., 1974, т. 34, № 3, с. 551—552.
28. Шмарлин В. С., Бугров В. П., Тимофеева Л. С. и др. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 80 с.
29. Ковалев Н. Ф., Михеев А. И., Эстрин А. С. и др. «Каучук и резина», 1972, № 5, с. 5—7.
30. Платэ Н. А. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. М., «Химия», 1970, с. 58—79.
31. Литманович А. Д. Автореф. докт. дисс. М., Институт нефтехимического синтеза, 1973. 43 с.
32. Донцов А. А., Михлин В. Э., Догадкин Б. А. «Каучук и резина», 1967, № 1, с. 20—22.
33. Кузьминский А. С., Берлин А. А. В кн.: Успехи химии и физики полимеров, М., «Химия», 1973, с. 239—257.

34. *Battaerd H. A. I., Tregear G. W.* Graft copolymers. N. Y., Interscience, 1967. 551 p.
35. *Берлент У., Хофман А.* Привитые и блок-сополимеры. Пер. с англ. под ред. Ю. М. Малинского. М., ИЛ, 1963 232 с.
36. *Ceresa R. J.* Block and graft copolymerisation. V. 1. London, Interscience, 1973. 371 p.
37. *Crusos A., Feldman D.* Stud. si cerc. chim., 1972, v. 20, № 5, p. 603—631 (рум.).
38. *Gesner B. D.* Rubb. Chem. a. Techn., 1965, v. 38, № 3, p. 655—660.
39. *Brydon A. e. a.* J. Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 3255—3269; *ibid.*, 1974, v. 12, № 5, p. 193—201.
40. *Allen P. W., Ayrey G., Moore C. G. J.* Polym. Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 55—76.
41. *Ghosh P., Sengupta P. K. J.* Appl. Polym., 1967, v. 11, № 8, p. 1603—1611.
42. *Kazai Y., Ikeda Y., Umasaki Sh.* J. Soc. Rubb. Ind. (Japan), 1971, v. 44, № 4, p. 375—381.
43. *Sunnen J. I. J.* Appl. Chem., 1952, v. 2, part 7, p. 353—357.
44. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е, М., «Химия», 1971. 363 с.
45. *Силимоеску К., Олреа К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. Пер. с рум. под ред. Н. К. Барамбойма. М., «Мир», 1970. 357 с.
46. *Миркина Р. И., Рахлин П. И., Лебедев А. В.* В кн.: Новые синтетические латексы и теоретические основы латексной технологии. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, с. 73—74.
47. *Dall'Asta G., Meneghini P., Gennare U.* Makromol. Chem., 1972, Bd. 154, S. 279—290.
48. Яп. пат. 20305, 1968; пат. США 3402136, 1968.
49. Англ. пат. 1145715, 1969.
50. *Paurrat R., Marteau J.* Inform. chim., 1971, № 102, p. 127—132.
51. Пат. США 3523108, 1970.
52. *Девирц Э. Я., Жеребкова Л. С., Новикова А. С.* «Каучук и резина», 1967, № 3, с. 14—17.
53. *Гендлер Г. Р.* Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, Химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского, 1973. 24 с.
54. *Лыкин А. С., Кавун С. М., Федорова Т. В. и др.* Международный симпозиум по изопреновому каучуку. М., 1972, с. 265—280.
55. *Hamed P., Walker J.* Rubb. World., 1971, v. 164, № 4, p. 51—56, 58.
56. *Tada K., Numata Y., Katsumura T. J.* Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, № 1, p. 117—128.
57. *Давыдова С. Л., Платэ Н. А., Каргин В. А.* «Успехи химии», 1970, т. 39, № 12, с. 2256—2288.
58. Франц. пат. 144873, 1967.
59. *Каневский И. М.* «Каучук и резина», 1971, № 7, с. 47.
60. *Андреанов К. А., Богуславский Д. Б., Отопкова М. А. и др.* ДАН СССР, 1973, с. 213, № 3, с. 589—591.
61. *Кузнецов Е. В.* Доклад на совещание ученой степени доктора химических наук. Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1971. 108 с.
62. *Калиниченко В. Н.* Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, Химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского, 1971. 24 с.

**ЭМУЛЬСИОННЫЕ БУТАДИЕН-
СТИРОЛЬНЫЕ И БУТАДИЕН-
 α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ**

Бутадиен-стирольные каучуки — продукт сополимеризации 1,3-бутадиена и стирола — наиболее распространенный тип каучуков, синтез которых осуществляется в эмульсии под влиянием свободных радикалов.

Формула таких сополимеров в общем виде:



Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) относятся к некристаллизирующимся сополимерам нерегулярного строения. Звенья стирола в полимерной цепи распределены неравномерно: 30% из них изолированы и около 40% расположены попарно. Около 80% бутадиеновых звеньев находятся в положении 1,4 главным образом в *транс*-форме (около 70%) и примерно 20% в положении 1,2. Разновидностью бутадиен-стирольных каучуков являются бутадиен- α -метилстирольные каучуки, характеризующиеся теми же структурой и свойствами.

Широкое распространение бутадиен-стирольных каучуков объясняется высоким уровнем технических свойств резин на их основе, доступностью мономеров (бутадиен, стирол, α -метилстирол), пригодностью их для производства шин и других резиновых изделий высокого качества.

Промышленный выпуск и потребление бутадиен-стирольных каучуков достигли огромных размеров. Только в США в 1971 г. на их долю приходилось 63,1% от общего количества синтетических каучуков [1].

**ПРОИЗВОДСТВО БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ
И БУТАДИЕН- α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

Производство бутадиен-стирольных каучуков, исключая синтез мономеров, состоит из следующих стадий: 1) сополимеризация мономеров в эмульсии; 2) отгонка незаполимеризовавшихся мономеров; 3) выделение и сушка каучука. Весь производственный процесс оформлен по непрерывной технологической схеме.

Сополимеризация мономеров. Сополимеризация бутадиена со стиролом является основной стадией производства бутадиен-стирольного каучука. Теоретические основы этого сложного процесса подробно изложены в обширной литературе и в гл. 6 настоящей книги. Поэтому в данной главе затрагиваются лишь некоторые

тельные вопросы теории, относящиеся к технологическим процессам.

К исходным материалам относятся: мономеры, эмульгаторы, электролиты, диспергаторы, инициаторы или иницирующие системы, регуляторы молекулярной массы и ММР, стопперы полимеризации, коагулянты и антиоксиданты.

Бутадиен, получаемый дегидрированием бутана и бутенов, имеет концентрацию не менее 98,5%. Содержание примесей: бутенов — не более 1,5%, сернистых соединений — не более 0,01% (в пересчете на сероводород), карбонильных соединений — не более 0,006%.

Стирол, получаемый дегидрированием этилбензола, имеет концентрацию не менее 99,5%, плотность 905,8 кг/м³, n_D^{20} 1,5470, т. кип. 145,2 °С.

α -Метилстирол, получаемый дегидрированием изопропилбензола, имеет концентрацию не менее 99,5%, плотность при 20 °С 908—911 кг/м³, n_D^{20} 1,5382—1,5390, т. кип. 161—162 °С.

В отличие от стирола α -метилстирол имеет более высокую температуру кипения и меньшую температуру плавления, при хранении на воздухе окисляется до ацетофенона и формальдегида. Под влиянием инициаторов радикального типа α -метилстирол полимеризуется плохо с образованием низкомолекулярного полимера.

Устойчивость α -метилстирола к гомополимеризации обусловлена тем, что рост цепи оказывается невозможным по причине неблагоприятных стерических условий [2]. Однако α -метилстирол обладает способностью к реакциям сополимеризации.

Приложение эмульгаторов обусловлено необходимостью повышения коллоидной растворимости (солюбилизации) мономеров при их эмульгировании в водных средах и образования устойчивых коллоидных систем в течение всего процесса полимеризации, а также на стадии отгонки мономеров из латекса. В производстве бутадиен-стирольных каучуков в настоящее время применяются только анионоактивные эмульгаторы.

В процессе эмульгирования мономеров в растворе анионоактивного эмульгатора образуются эмульсии прямого типа масло — вода. Длительное время в качестве эмульгатора применялась натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты, известная под названием некаль, с добавкой небольших количеств мыл жирных кислот. Однако отсутствие возможности организовать биохимическую очистку сточных вод в связи с токсичным действием некаля на микроорганизмы привело к необходимости применения других эмульгаторов. Из них наибольшее значение приобрели мыла карбоновых кислот — канифольные и жирнокислотные эмульгаторы, применяемые в смеси или индивидуально. Замена некаля этими эмульгаторами, помимо решения проблемы биохимической очистки сточных вод, позволила одновременно улучшить качество бутадиен-стирольных каучуков.

Канифоль представляет собой смесь природных изомерных смоляных кислот общей формулы $C_{20}H_{30}O_2$, из которых основной

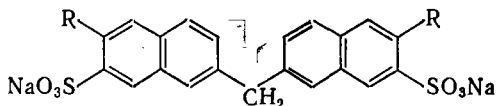
является абиединовая кислота. Наличие сопряженных двойных связей в абиединовой кислоте оказывает тормозящее действие на скорость сополимеризации. Поэтому канифоль подвергают специальной обработке — диспропорционированию, сущность которого заключается в перераспределении атомов водорода в молекуле абиединовой кислоты.

Диспропорционирование происходит при 230—250°C в присутствии катализатора — палладия [3]. В результате образуется смесь кислот: дегидроабиединовой, дигидроабиединовой, тетрагидроабиединовой, небольшого количества абиединовой кислоты и нейтральных соединений. Диспропорционированная канифоль подвергается дистилляции для удаления нежелательных примесей и получения стандартного продукта. В качестве эмульгатора применяется натриевое мыло диспропорционированной канифоли, известное в мировой практике под названием дрезинат 731.

Жирнокислотный эмульгатор готовят из природных или синтетических жирных кислот, содержащих 12—14 углеродных атомов, омыление этих кислот проводят калиевой щелочью.

Введение некоторых количеств неорганических солей в водный раствор эмульгатора способствует снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ), повышению солюбилизации эмульгируемых мономеров, снижению поверхностного натяжения и повышению устойчивости образующегося латекса, улучшению его реологических свойств. В отсутствие электролитов образуется латекс, характеризующийся высокой вязкостью, вследствие чего нарушается нормальный отвод теплоты реакции полимеризации. В особенности высокую вязкость имеют латексы, полученные с применением жирнокислотного эмульгатора. В производстве бутадиен-стирольных каучуков применяются хлорид калия и тринатрийфосфат ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), которые вводят в раствор эмульгатора совместно или в отдельности. Выбор указанных электролитов основан на отсутствии их влияния на скорость полимеризации и высаливание эмульгатора.

Для повышения устойчивости латекса применяют соединения, снижающие возможность чрезмерной агломерации частиц в процессе полимеризации, получившие название диспергаторов. К ним относятся натриевая или калиевая соль продукта конденсации формальдегида с алкилнафталинсульфокислотой (даксад)



и натриевая соль продукта конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотой (лейканол).

В производстве бутадиен-стирольных каучуков низкотемпературной полимеризации применяют две окислительно-восстановительные системы (см. гл. 6): необратимую (восстановитель — пирофосфатный комплекс F^{2+}) и обратимую (восстановитель —

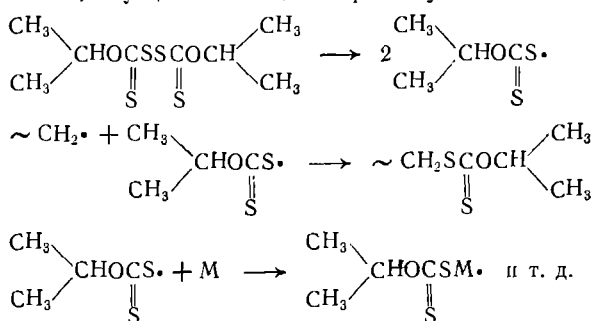
трилоновый комплекс $\text{Fe}^{2+} + \text{ронгалит}$). В качестве окислителей в системах применяются гидроперекиси *n*-ментана, изопропилбензола, диизопропилбензола, циклогексилпропилбензола. Активаторами полимеризации являются пирофосфатный или трилоновый комплекс Fe^{2+} .

Окислительно-восстановительная реакция между трилоновым комплексом железа, гидроперекисью и ронгалитом протекает с высокой скоростью в полимеризуемой системе при pH среды около 10 [2].

Возможность осуществлять обрыв и передачу полимерной цепи под влиянием специальных соединений широко используется в практике для целенаправленного регулирования молекулярной массы *M* и молекулярно-массового распределения. Применяемые для указанных целей соединения получили название регуляторов.

К регуляторам *M* и ММР предъявляются требования: высокая эффективность (скорость реакции регулятора с полимерной цепью должна превышать скорость реакции с мономером), небольшой расход, отсутствие отрицательного влияния на скорость полимеризации и свойства полимера. Указанным требованиям отвечают отдельные представители дисульфидов и меркаптанов. Из числа дисульфидов наибольшее распространение в производстве бутадиен-стирольных каучуков при температуре полимеризации 50°C получил диизопропилксантогендисульфид (дипроксид), имеющий высокую константу скорости реакции переноса цепи [4, 5]. Из меркаптанов наиболее известны додецил- или лаурилмеркаптан, трет-додецилмеркаптан, применяемый в производстве бутадиен-стирольных каучуков при температуре полимеризации 5°C [6].

Дипроксид, распадаясь по связи S—S, образует свободные радикалы, осуществляющие передачу цепи по схеме:



Высшие меркаптаны жирного ряда по эффективности действия лишь немного уступают дипроксиду. В то же время они значительно медленнее расходуются в процессе полимеризации. Так, дипроксид практически полностью исчерпывается при 45% конверсии мономеров, высшие третичные меркаптаны еще остаются в системе и после 60% конверсии мономеров. Это обстоятельство определило порядок введения в реакционную смесь регуляторов в зависимости от их природы и скорости расхода. Дипроксид вводится дробно

при конверсии 0—20—40%, меркаптаны — до начала полимеризации в один прием. Скорость расхода меркаптанов зависит от их молекулярной массы.

В производстве бутадиен-стирольных каучуков при температуре полимеризации 5°C в присутствии канифольного и жирнокислотного эмульгаторов применяют смесь третичных меркаптанов с числом углеродных атомов 12—16.

Механизм регулирующего действия меркаптанов представлен схемой:

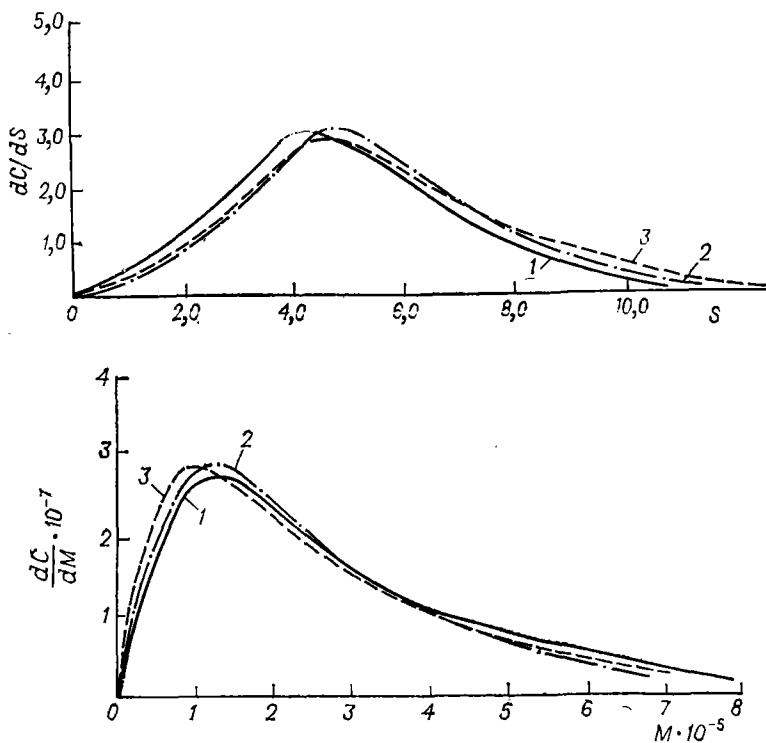
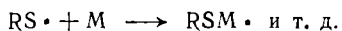
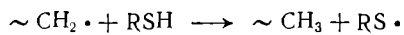


Рис. 1

Зависимость ММР бутадиен-стирольного каучука от способа введения меркаптана:

1—меркаптан введен до начала полимеризации; 2— $\frac{2}{3}$ меркаптана введено до начала и $\frac{1}{3}$ по конверсии 30%; 3—меркаптан вводился порционно в процессе полимеризации.

Рис. 2

Зависимость ММР бутадиен-стирольного каучука от способа введения дипроксидов:

1—конверсия 60; дипроксид введен при конверсии 0,20, 40%; 2—конверсия 70%; дипроксид введен при конверсии 10, 20, 30, 40 и 50%; 3—конверсия 80%, дипроксид введен при конверсии 15, 30, 45, 60 и 70%.

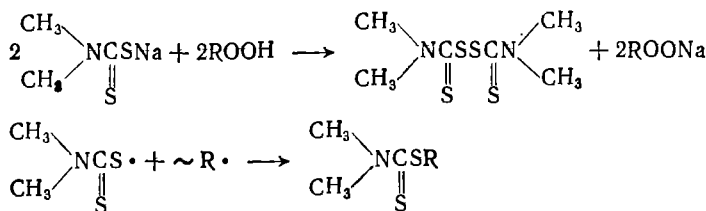
На одну молекулу полимера приходится примерно один атом серы, что согласуется с приведенными схемами механизма действия меркаптана. Типичные кривые ММР бутадиен-стирольного каучука, полученного в присутствии различных регуляторов, приведены на рис. 1, 2.

При высоких конверсиях возможность образования структурированного полимера достаточно велика. Поэтому пользуются принудительным обрывом полимеризации при конверсии мономеров 60—65% путем введения в реакционную смесь специальных ингибиторов или стопперов. При рациональном регулировании ММР и стабилизации латексных частиц конверсия мономеров может быть повышена до 70%, но полностью доводить процесс до конверсии 100% нецелесообразно.

Стопперы полимеризации должны быть высокоэффективными, применяться в малых количествах, легко удаляться из каучука, не должны быть токсичными, окрашивать каучук и ухудшать его свойства. Весьма ценной является способность ингибитора одновременно обрывать процесс полимеризации и устранять свободные радикалы инициатора, разрушать имеющиеся перекисные соединения. К стопперам относятся соединения, реагирующие с полимерной цепью с большей скоростью, чем мономер: гидрохинон, переходящий в бензохинон, тетраметилтиурамдисульфид, полисульфид натрия, нитрит натрия, диметилдитиокарбамат натрия и др. Иногда применяют смесь двух стопперов, и она оказывается более эффективной, чем каждый в отдельности.

В производстве бутадиен-стирольных каучуков в качестве стопперов процесса полимеризации применяются гидрохинон (при температуре полимеризации 50°C), диметилдитиокарбамат натрия или смесь его с тетрасульфидом натрия (при температуре полимеризации 5°C).

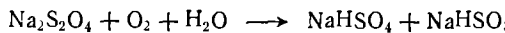
Механизм действия стопперов может быть представлен следующим образом. Гидрохинон разлагает гидроперекись, а образующийся при этом бензохинон связывает свободные радикалы полимера. Диметилдитиокарбамат натрия сначала окисляется до тетраметилтиурамдисульфида, последний распадается на свободные радикалы, реагирующие с полимерной цепью [7]:



На скорость процесса сополимеризации влияют многочисленные факторы. Если заранее установлены оптимальные количества инициатора, эмульгатора и других компонентов реакционной смеси и отсутствуют вредные примеси, процесс сополимеризации проте-

кает с постоянной скоростью примерно до 60% конверсии мономеров, затем начинает замедляться вследствие уменьшения содержания мономера и израсходования инициатора. В присутствии ингибиторов скорость сополимеризации снижается, а в присутствии примесей, расходующихся в процессе, появляется индукционный период. К таким примесям относится кислород, который может выполнять две противоположные функции. В малых количествах кислород может вызывать полимеризацию за счет образования перекисных соединений мономеров, распадающихся на свободные радикалы. В больших количествах кислород, взаимодействуя с начальными активными центрами и растущими полимерными цепями, образует радикалы $\dot{R}O_2$, неспособные иницировать полимеризацию. Кислород может также вступать в реакцию сополимеризации со стиролом. Наличие кислорода в эмульсии мономеров приводит к индукционному периоду. Для осуществления эмульсионной полимеризации в газовой фазе смеси мономеров содержание кислорода не должно превышать 0,2% [8, 9]; в производственных системах содержание кислорода доводят до 0,001% и менее.

Для удаления следов свободного кислорода рекомендуется вводить в реакционную смесь в количестве примерно 0,03% гидросульфита натрия, способного связывать кислород [10]:



Температура влияет на скорость процесса и молекулярную массу сополимера. С повышением температуры возрастают скорости роста и обрыва молекулярных цепей. Повышение температуры способствует увеличению вероятности протекания нежелательных вторичных реакций — разветвления и структурирования, что отражается на пласто-эластических свойствах полимера.

Температура полимеризации влияет на микроструктуру полимера следующим образом [11]:

Температура полимеризации, °C	100	50	5	—20
Содержание звеньев, %				
цис-1,4	28	14	7	0
транс-1,4	52	62	72	81
1,2	20	23	21	19

Таким образом, от температуры практически не зависит только содержание 1,2-звеньев в сополимере.

В настоящее время основное количество бутадиен-стирольного каучука выпускается при температуре сополимеризации 5°C (низкотемпературные каучуки), в меньших количествах при температуре полимеризации 50°C (высокотемпературные каучуки). Каучуки низкотемпературной полимеризации характеризуются более высокой молекулярной массой, меньшим содержанием низкомолекулярных фракций, лучшими технологическими свойствами, хорошей совместимостью с другими каучуками.

Состав реакционной смеси для синтеза бутадиен-стирольных каучуков зависит от температуры полимеризации, обуславливающей способы инициирования процесса, и является следствием проведения больших научно-исследовательских работ по нахождению оптимальных количеств веществ, входящих в состав смеси [12—16].

На рис. 3 показано влияние содержания компонентов окислительно-восстановительной системы на скорость сополимеризации бутадиена со стиролом при 5°C [12]. Скорость сополимеризации определяется количеством сульфата железа(II), с увеличением содержания которого до 0,05 ч. (масс.) конверсия мономеров 60% может быть достигнута за 2 ч. Эквимолекулярное соотношение трилон Б — сульфат железа (II) является наиболее благоприятным для скорости полимеризации при содержании гидроперекиси около 0,10 ч. (масс.) и ронгалита около 0,10 ч. (масс.). Окислительно-восстановительные реакции этой системы лучше всего протекают при pH 10—11. Некоторые данные о влиянии компонентов системы на скорость полимеризации приведены и в другой работе [17].

Для более равномерного расходования двухвалентного железа в состав окислительно-восстановительной системы вместе с пирофосфатом калия вводится версен Fe-3, представляющий собою смесь ди- или тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной

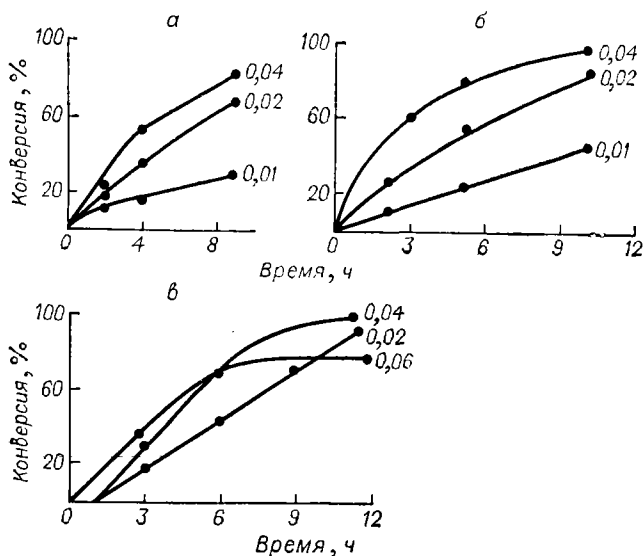
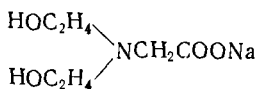


Рис. 3
Влияние содержания, в ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) сомономеров, трилона Б (а), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (б) и ронгалита (в) на кинетику сополимеризации бутадиена и стирола:

а — трилон Б при 0,02 ч. (масс.) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при постоянном отношении трилон Б: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2:1$; в — ронгалит при 0,04 ч. (масс.) гидроперекиси диизопропилбензола и 0,03 ч. (масс.) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Версен Fe-3 используется также вместо трилона Б совместно с ронгалитом.

На основании полученных экспериментальных данных разработаны оптимальные составы реакционных смесей для сополимеризации бутадиена со стиролом и бутадиена с α -метилстиролом при 5°C, позволяющие достигать требуемой конверсии мономеров в производственных условиях за 10 ч. Рецептуры смесей для получения наиболее распространенных бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков при 5°C приведены в табл. 1 [18—20]. Компоненты, входящие в состав приведенных в табл. 1 реакционных смесей, применяются и для получения других марок каучуков, различающихся содержанием стирола (или α -метилстирола), жесткостью, содержанием масла, сажи, типом антиоксиданта и пр.

Технологическое оформление процесса сополимеризации бутадиена со стиролом подробно описано в литературе [19, 21, 22]. Водные растворы компонентов рецептуры готовят в нержавеющей или гуммированных аппаратах, снабженных перемешивающим устройством и змеевиками для обогрева. Раствор эмульгатора концентрацией около 10% получают путем омыления карбоновых кислот щелочью. Растворы других исходных продуктов имеют, как правило, меньшую концентрацию: трилонового комплекса железа — 1—2%, ронгалита — около 2%, диметилдитиокарбамата натрия — около 1%. Гидроперекись можно подавать в реакционную смесь непосредственно или в виде 3—5%-ной водной эмульсии. Растворы регуляторов — дипроксиды или *трет*-додецилмеркаптана готовят в стироле или α -метилстироле с концентрацией, определяемой условиями производства. При приготовлении смеси мономеров (часто называемой «шихтой») бутадиен и стирол предварительно освобождают от ингибиторов. Водную фазу получают при перемешивании и последовательной подаче в аппарат деминерализованной воды, растворов эмульгатора, диспергатора и электролита. Водная фаза имеет pH около 10—11. Для лучшей воспроизводимости кинетики сополимеризации и свойств каучука растворы всех исходных продуктов и смесь мономеров готовят и хранят под азотом, так как кислород воздуха, как указано выше, является ингибитором полимеризации.

Сополимеризацию проводят непрерывным способом в батарее, состоящей из 10 и более аппаратов, снабженных мешалками, рубашками и системой трубопроводов для прохождения хладагента, расположенных внутри аппарата и снаружи на переточных линиях. В качестве охлаждающих веществ используют преимущественно аммиак, пропан, захлаженный раствор хлорида кальция с температурой обычно не ниже -2°C, позволяющей проводить

Таблица 1

Состав реакционной смеси, в ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров, для сополимеризации бутадиена со стиролом или α -метилстиролом при 5 °С

Компоненты смеси	Марка каучука						
	1500		1712		СКМС-30АРК	СКМС-30АРКМ-27	СКМС-30АРКМ-15
Мономеры							
бутадиен	71	70	70	71,5	68	68	68
стирол	29	30	30	28,5	—	—	—
α -метилстирол	—	—	—	—	32	32	32
Эмульгаторы							
дрезинат 731	4,5—5,0	4,5	2,25	—	5,0	2,4	4,1
калиевое мыло жирных кислот	—	—	2,25	4,7	—	2,4	1,1
Диспергаторы							
даксад	—	0,15	0,15	0,10	—	—	—
тамол	0,01—0,10	—	—	—	—	—	—
лейканол	—	—	—	—	0,3	0,3	0,3
Электролиты							
десятиводный тринатрий-фосфат	0,7	0,5	—	—	—	—	—
хлорид калия	—	—	—	0,5	—	—	—
Окислительно-восстановительные системы							
пирофосфат калия	—	0,18	0,14	—	—	—	—
трилон Б (секвестрен АА)	—	—	—	0,04	0,04	0,02	0,025
семиводный сульфат железа (II)	0,04	0,16	0,12	0,004	0,02	0,01	0,0125
роигалит	0,10	—	—	0,02	0,10	0,07	0,08
версеи Fe-3	0,06	0,01	0,01	—	—	—	—
гидросульфит натрия	0,025	—	—	—	—	—	—
гидроперекись циклогексил-изопропил-бензола	—	—	—	—	0,10	0,10	0,10
гидроперекись <i>n</i> -меилтана	0,12	0,08	0,06	0,06	—	—	—
Регулятор молекулярной массы — третичный додецилмеркаптан (или смесь третичных меркаптанов C ₁₂ —C ₁₆)	Пере- менное	0,18	0,12—0,15	0,125—0,15	до 0,25	0,15	0,15
Вода	200	200	200	200	180	180	180

полимеризацию с относительно меньшим количеством эмульгатора и минеральных солей вследствие невысокой вязкости латекса. При непрерывном способе сополимеризации, в отличие от периодического способа, размер частиц латекса увеличивается, поверхностное натяжение латекса понижается и степень насыщенности оболочек частиц латекса повышается. Полидисперсность латекса при непрерывном способе полимеризации больше, чем при периодическом способе, потому что отдельные частицы латекса пребывают в зоне реакции разное время, что отражается на коэффициенте полезного действия аппаратов батареи [22].

Технологическая схема процесса получения бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков приведена на рис. 4.

Смесь бутадиена со стиролом или α -метилстиролом предварительно эмульгируют в водной фазе в смесителе или в трубопроводе и охлаждают примерно до 15°C . Соотношение углеводородной и водной фаз регулируется автоматически. Эмульсия мономеров подается насосом в первый аппарат батареи, в который последовательно поступают растворы инициатора, активатора и регулятора. По мере заполнения первого аппарата батареи содержимое переходит во второй аппарат по перетоку, затем в третий и т. д.

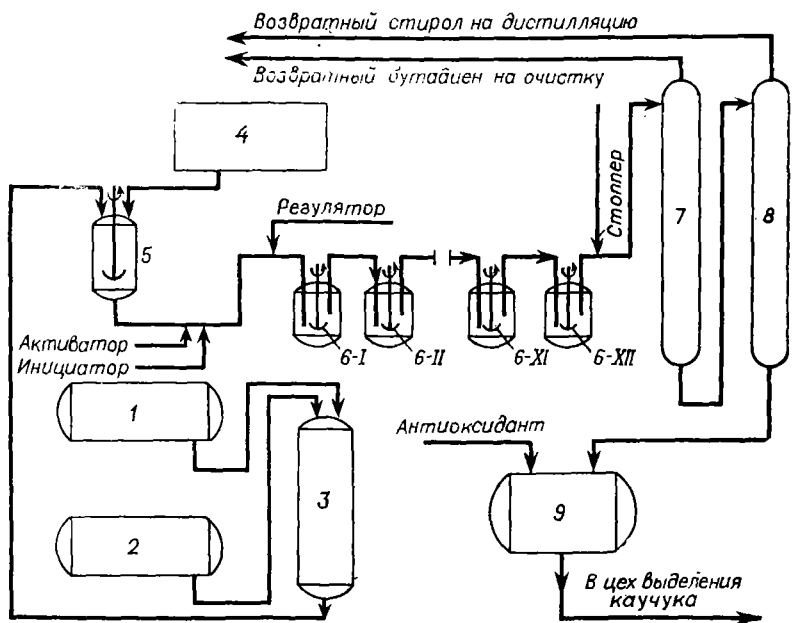


Рис. 4

Технологическая схема процесса сополимеризации бутадиена со стиролом:

1 — емкость для бутадиена; 2 — емкость для стирола; 3 — аппарат для приготовления углеводородной фазы; 4 — аппарат для приготовления водной фазы; 5 — смеситель углеводородной и водной фаз; 6-I, ..., 6-XII — полимеризаторы; 7, 8 — отгонные колонны; 9 — емкость для латекса.

Температура процесса поддерживается автоматически. Конверсия мономеров контролируется автоматически или определяется по сухому остатку латекса. Раствор регулятора подается в соответствующие аппараты батареи, раствор стоппера — в латекс на выходе его из последнего аппарата.

Благоприятными для скорости полимеризации являются: применение мономеров с высокой концентрацией, увеличение количества эмульгатора и молекулярной массы жирной кислоты (до определенного значения), применение активной гидроперекиси, низкое содержание минеральных солей в водной фазе, отсутствие кислорода в системе и др.

Следует иметь в виду, что образующийся латекс должен обладать высокой агрегативной устойчивостью к механическим и термическим воздействиям в процессе сополимеризации и при отгонке мономеров. Устойчивость латекса регулируется многими параметрами, оказывающими влияние на размер латексных частиц и степень насыщенности их поверхности: количеством эмульгатора и минеральных солей в растворе, рН водной фазы, конверсией мономеров и пр.

Незаполимеризовавшиеся мономеры отгоняют острым паром в две ступени на прямо- или противоточных колоннах под вакуумом, при температуре в зоне смешения латекса и пара $\leq 80^\circ\text{C}$. Повышение температуры при отгонке мономеров может вызывать коагуляцию латекса в колонне. Предварительно проводится дегазация латекса (при $30\text{--}35^\circ\text{C}$), при которой испаряется незаполимеризовавшийся бутadiен. Вследствие наличия в латексе достаточно гидрофильных эмульгаторов при отгонке мономеров наблюдается сильное вспенивание, что обусловило применение прямо- и противоточных колонн с тарелками специальной конструкции или введение пеногасителей в противоточные колонны [22].

Основные положения технологии производства бутadiен-стирольных каучуков сохраняются во всех производствах, однако имеются некоторые особенности, улучшающие процесс получения каучуков и их свойства. Например, в производстве фирмы «Шелл» (Голландия) аппараты батареи снабжены пятью вертикальными трубами, в одну из которых вводится стоппер полимеризации в том месте, которое соответствует заданной конверсии мономеров и заданной жесткости каучука. Особенностью производства является однократное использование мономеров, что позволяет при тщательном регулировании молекулярной массы и ММР получать более однородный каучук высокого качества [23].

В других производствах точный состав латекса (содержание полимера и мономера) определяют с помощью радиоактивного плотнoмера и затем вычисляют конверсию мономеров. В качестве источника радиоактивного излучения применяют ^{137}Cs [24]. Для доведения полимеризации до необходимой конверсии в конце батареи имеется несколько аппаратов вместимостью 2 м^3 , в которых время пребывания латекса может быть увеличено или уменьшено [25].

Выделение каучука из латекса. Агрегативную и кинетическую устойчивость синтетических латексов, учитываемую на всех стадиях технологического процесса их получения и переработки, определяет наличие на поверхности латексных частиц адсорбционного слоя из молекул гидратированного эмульгатора. Свойства межфазной поверхности — адсорбированного слоя гидратированных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) со структурой, близкой к мицеллярной [26], — определяют устойчивость латекса при транспортировании насосами, при хранении, при выделении каучука из латекса. Специфичность воздействия отдельных факторов на латексы привела к делению агрегативной устойчивости на отдельные виды стабильности — к механическому воздействию, к электролитам, к замораживанию, к тепловому воздействию, к действию растворителей [27], но во всех случаях при нарушении устойчивости происходит снятие или преодоление одного и того же по своей природе «стабилизирующего барьера» [28—30].

В практике получения бутадиен-стирольного каучука наиболее распространено выделение каучука из латекса под действием электролитов. При введении электролитов могут образоваться и остаться в каучуке нежелательные примеси, оказывающие влияние на свойства полимера и его вулканизата и на скорость вулканизации. Поэтому большое внимание уделяется отмывке каучука. Выделение каучука из латекса с помощью солей двухвалентных металлов в большинстве случаев приводит к образованию труднорастворимых в воде солей эмульгатора, осложняющих образование зернистого коагулюма регулируемой степени дисперсности и ухудшающих качество каучука [31]. В практике выделения эмульсионных каучуков в качестве коагулянта наиболее часто используют раствор хлорида натрия в комбинации с различными кислотами — уксусной, серной; в ряде случаев используют соли алюминия в комбинации с серной кислотой. При коагуляции латексов, стабилизированных алкил(арил)сульфонатами, нашли применение соли магния и кальция, в некоторых случаях в качестве коагулянта используют смесь электролитов, например $\text{NaCl} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ (MgCl_2 , CaCl_2), что целесообразно для снижения расхода основного электролита.

Рассматривая теоретические принципы нарушения агрегативной устойчивости синтетических латексов электролитами, надо иметь в виду, что агрегативная устойчивость этих коллоидных систем обуславливается наличием адсорбционного слоя, который имеет достаточно высокий заряд диффузного ионного слоя (ζ -потенциал для большинства латексов равен $100 \div 60$ мВ) [32], обеспечивающий стабилизацию таких систем за счет электростатических сил отталкивания, и достаточно высокую степень гидратации, наряду с вязкоупругими свойствами и достаточной механической прочностью. С другой стороны, стабилизация синтетических латексов осуществляется в большинстве случаев ионными ПАВ, у которых при введении электролитов в систему резко меняется растворимость и происходит их высаливание из раствора.

При воздействии электролита на адсорбированные поверхностью латексных частиц молекулы ПАВ должны уменьшаться не только ζ -потенциал латексных частиц в результате сжатия диффузной части двойного ионного слоя (концентрационная коагуляция), но и сам заряд и потенциал поверхности частиц (нейтрализационная коагуляция) в результате изменения растворимости ПАВ под влиянием электролита.

Ряд исследователей считают, что коагуляция связана с преодолением энергетического барьера в результате сжатия диффузной части двойного слоя ионов [32]; другие полагают, что коагуляция латексов электролитами происходит в основном за счет понижения растворимости ПАВ, стабилизирующего латексные частицы (высаливание ПАВ) [33]. Степень ионизации молекул ПАВ в адсорбированном слое в значительной степени зависит от содержания электролита в водной фазе, от концентрации и природы адсорбированного ПАВ, от степени гидролиза мыла или от pH [34, 35]. Помимо этого, степень заполнения поверхности латексных частиц адсорбированными ПАВ оказывает огромное влияние на агрегативную устойчивость этих коллоидных систем, особенно при заполнении поверхности более чем на 40—50% [36—38], что, по-видимому, связано с изменением энтропии коагуляции коллоидной системы.

Под влиянием электролита происходит изменение не только заряда и ζ -потенциала латексных частиц [28], но и уменьшение степени гидратации их [39] и превращение гидрофильной поверхности раздела фаз в гидрофобную, что имеет место в момент разделения фаз в начале коагуляции. Роли дегидратации поверхности раздела фаз при коагуляции водных дисперсий придается большое значение [40].

К учитываемым технологическим параметрам процесса коагуляции относятся: тип, концентрация и количество используемого при коагуляции электролита, обеспечивающего не только полную коагуляцию латекса за время контакта его с электролитом, но и образование стабильной дисперсии каучука в водной фазе с частицами (крошкой) требуемых размеров; температура; степень разбавления образующейся крошки и интенсивность смешения потоков; длительность контакта электролита с латексом и длительность отдельных стадий химических реакций, необходимых в процессе коагуляции.

Требуемый для осуществления процесса расход электролита (и концентрация его в серуме на стадии коагуляции), температура и длительность процесса коагуляции определяются из кинетических данных процесса.

При изучении кинетики коагуляции разбавленных латексов с использованием нефелометрии было установлено [28—30, 41], что коагуляция протекает в две стадии. Первая стадия процесса характеризуется ростом общей мутности системы. На этой стадии происходит подавление ионизации адсорбированного ПАВ, снижение ζ -потенциала частиц и агломерация латексных частиц в ассо-

циаты. Вторая стадия, характеризующаяся сохранением постоянной мутности, предшествует собственно коагуляции, т. е. коалесценции (слипанию) первичных ассоциатов и отделению их от водной фазы, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями [28, 42]. На последней стадии процесса уменьшается мутность системы и происходит осветление серума. Известно, что для некоторых коллоидных систем имеет большое значение длительность именно этого периода, и время полной коагуляции при достижении минимальной мутности в этом случае принимается как основной параметр при кинетических исследованиях [43]. При коагуляции латексов момент слипания первичных агломератов в ассоциаты каучуковой фазы характеризуется разделением системы на две фазы: каучука и серума (водная фаза) [44].

При изучении закономерностей процесса коагуляции разбавленных латексов установлено [28—30], что длительность первой стадии коагуляции электролитами определенной концентрации достигает близкого к постоянному значения. Эта концентрация и принимается за один из основных параметров коагуляции — порог коагуляции, при достижении которого снимается энергетический барьер, препятствующий агрегации частиц с разряженными адсорбционными слоями.

Установлено, что для латексов с ненасыщенными адсорбционными слоями пороги коагуляции возрастают с повышением насыщенности (содержания эмульгатора) в латексе, но соотношение порогов коагуляции первой стадии для электролитов с одно-, двух- и трехвалентными катионами примерно постоянно, подчиняется общезвестному правилу Шульце — Гарди и почти обратно пропорционален шестой степени заряда Z коагулирующего иона.

Полученные данные подтверждают возможность распространения физической теории на первую стадию коагуляции латексов электролитами. Константа сил ван-дер-ваальсова притяжения частиц в этой коллоидной системе, как следует из полученных [28—30] данных, зависит от степени насыщенности адсорбционных оболочек до состояния их, близкого к насыщению [41].

Пороги коагуляции для латексов БСК зависят не только от валентности противоиона, но и от размеров и степени его гидратации, причем значения порогов коагуляции близки к коэффициенту активности электролита в отделяемом серуме. Эти данные подтвердили, что коагуляция имеет место при достижении определенной ионной силы раствора.

Из полученных кинетических данных [44, 45] при коагуляции концентрированных (примерно 20%) латексов можно определить две пороговые концентрации электролита $C_{\text{пор}_1}$ и $C_{\text{пор}_2}$ (рис. 5). До $C_{\text{пор}_1}$ имеет место резкое снижение времени образования первичных ассоциатов τ_1 (время флокуляции) и времени разделения фаз — собственно коагуляции системы τ_2 . Выше $C_{\text{пор}_1}$ незначительно меняется τ_1 и линейно снижается τ_2 с повышением концентрации электролита в системе вплоть до $C_{\text{пор}_2}$, выше которой незначительно изменяется время коагуляции τ_2 при дальнейшем увеличении

концентрации электролита. Согласно расчетам, проведенным на основании кинетических данных, при $C_{\text{пор}_2}$ достигается максимальная энергия активации процесса коагуляции, значение которой не зависит от типа применяемого электролита.

Кинетические данные показывают, что аналогично влияет температура на длительность коагуляции. Из данных по зависимости длительности разделения фаз от температуры могут быть определены пороговые температуры коагуляции $T_{\text{пор}_1}$ и $T_{\text{пор}_2}$, которые, так же как $C_{\text{пор}_1}$ и $C_{\text{пор}_2}$, являются характерными параметрами процесса коагуляции для данного типа латекса [45]. Если при введении электролита в латексные системы происходит резкое уменьшение сил электростатического отталкивания между частицами за счет снижения ζ -потенциала частиц и подавления диссоциации адсорбированных молекул ПАВ (и изменения растворимости молекул ПАВ), то под влиянием теплового воздействия происходит ослабление водородных связей молекул воды и ПАВ адсорбционного слоя, что также способствует гидрофобизации системы и понижению ее устойчивости. В интервале времени $\tau_2 - \tau_1$, по-видимому, преодолевается энергетический барьер, препятствующий коагуляции системы и разделению фаз. При проведении коагуляции в условиях, при которых концентрация электролита $C_{\text{эл}} \geq C_{\text{пор}_2}$ и

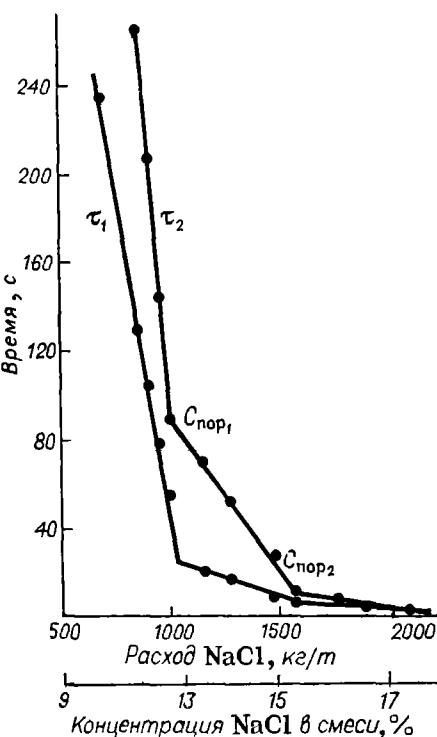


Рис. 5

Влияние концентрации электролита в смеси латекс + электролит на продолжительность первой (1) и второй (2) стадий коагуляции.

температура процесса $T_{\text{коаг.}} \geq T_{\text{пор}_2}$, исчезает стадия существования временно устойчивых первичных ассоциатов ($\tau_{\text{пор}_1} = \tau_{\text{пор}_2}$), коагуляция превращается в одностадийный процесс, и все столкновения частиц становятся активными — коагуляция проходит в режиме быстрой коагуляции. При прохождении коагуляции в режиме, который не исключает стадию существования первичных ассоциатов, можно говорить о медленной коагуляции латексов.

Практика выделения эмульсионных каучуков свидетельствует о том, что под действием одного электролита в режиме быстрой коагуляции (при условии получения крошки каучука той же степени дисперсности, что и в режиме медленной коагуляции) достигаются наилучшие условия отмывки из каучука водорастворимых примесей, значительно сокращается необходимый расход воды (в 2—3 раза), повышается скорость удаления электролита из каучука (несмотря на его большой расход при коагуляции). Этот прием наиболее целесообразен при выделении каучука из латексов, полученных с применением алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов.

В общем случае применение смеси электролитов, один из которых способствует флокуляции (снятию заряда частиц и высаливанию эмульгатора), а второй осуществляет химическую реакцию перевода эмульгатора в форму, не являющуюся активным стабилизатором дисперсии, и способствует коагуляции системы, приводит к значительному сокращению расхода электролита.

Сокращение расхода электролита также обеспечивается за счет применения рецикла серума.

При коагуляции латексов, стабилизация которых обеспечивается мылами карбоновых кислот, обычно используют смесь электролитов — хлорида натрия и кислоты (уксусной, серной). В этом случае достигают равномерного распределения обоих электролитов: флокуляцию проводят в условиях, обеспечивающих наибольшую устойчивость и однородность образующегося флокулята [46], что улучшает однородность химического состава примесей в образующейся под действием раствора кислоты крошке каучука и создает оптимальные условия для отмывки примесей.

Исходя из уравнения материального баланса процесса коагуляции, установлена [47] зависимость между расходом электролита на коагуляцию Q (в кг/т) (в расчете на каучук), необходимого для данного процесса; концентрацией электролита, поступающего на смешение с латексом, $C_{\text{эл}}$ (в %); концентрацией электролита в водной фазе смеси латекс + электролит $C_{\text{сер}}$ (в %) и концентрацией каучука в латексе $C_{\text{лат}}$ (в %)

$$Q = \frac{10C_{\text{эл}}C_{\text{сер}}(100 - C_{\text{лат}})}{(C_{\text{эл}} - C_{\text{сер}}) C_{\text{лат}}}$$

в соответствии с которой (даже при условии $C_{\text{сер}} = \text{const}$ для данного диапазона $C_{\text{лат}}$) расход электролита значительно меняется (увеличивается) при изменении концентрации латекса от 25 до

15%, что может иметь место в практике отгонки мономеров. Поэтому разбавление латекса на стадии отгонки нежелательно.

Уменьшение гидратации частиц с повышением концентрации полимера в латексе сказывается на коагулирующей способности электролитов. Соотношение порогов коагуляции (для Na^+ , Ca^{++} , Al^{+++}) зависит от концентрации латекса, уменьшаясь от $1/Z^6$ до $1/Z^{(8+9)}$ при повышении последней от 3 до 30% [45], что, по-видимому, указывает на коагуляцию концентрированных латексов по нейтрализационному механизму.

Выбор аппаратного оформления процесса коагуляции определяется его скоростью и необходимым временем контакта электролитов с латексом. При коагуляции латексов, стабилизированных алкил(арил)сульфонатами, время коагуляции составляет секунды (или доли секунды) и может быть осуществлено в системе трубопроводов [45]; при коагуляции латексов бутадиен-стирольных каучуков, полученных с применением мыл карбоновых кислот, под действием электролитов ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$) происходит разделение фаз — коагуляция и химическое превращение эмульгатора в свободные карбоновые кислоты, скорость которого зависит от кислотности среды и составляет несколько минут. Одновременно с этим процессом отмечено дегидратирующее действие электролитов на крошку каучука, причем скорость этого процесса также зависит от кислотности среды (рН). Технологические параметры процесса определяются выбранной технологической схемой. При выделении каучука в виде ленты крошка каучука размером 1—3 мм должна иметь определенную когезию, что сохраняется при недостаточной ее дегидратации (в ленте крошка удерживает четырехкратное количество воды); при выделении каучука в виде крошки размером 5—30 мм желательнее более полное обезвоживание, чему способствует большая кислотность серума и большая длительность контакта с кислотой.

Регулирование размеров зерна достигается режимом коагуляции, степенью разбавления скоагулированной массы водой или серумом, интенсивностью смешения потоков и скоростью перемешивания на стадии коагуляции и отмывки крошки и обусловлено скоростью последующей стадии сушки каучука.

При выделении бутадиен-стирольных каучуков, полученных в присутствии мыл карбоновых кислот, в качестве электролитов используются хлорид натрия, очищенный от примеси солей кальция и магния осаждением их из раствора в виде гидроокиси и карбонатов (при введении щелочи и соды), и серная (или реже уксусная) кислота. Для снижения расхода электролита на коагуляцию в латекс для предварительной агломерации частиц обычно вводят небольшие количества раствора костного клея (2—3 кг на 1 т каучука). Технологическое оформление процесса выделения каучука из латекса как в виде ленты, так и в виде крошки дано на рис. 6 [47—50].

В случае получения каучука, не содержащего масла (типа 1500, СКС(МС)-30АРК), латекс с температурой 45—50°C предва-

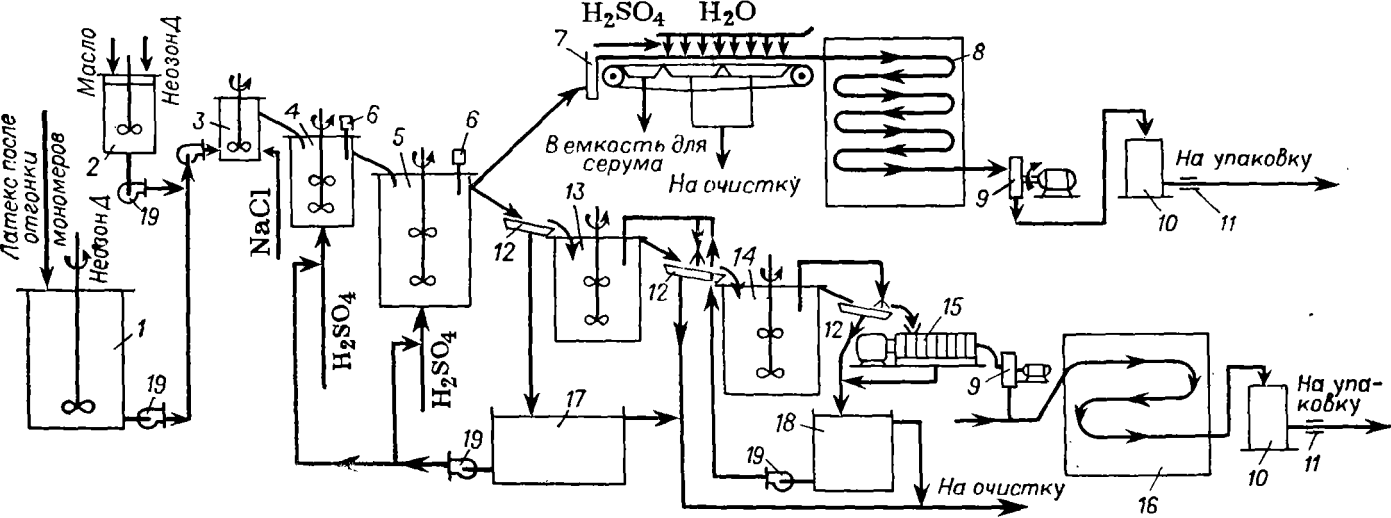


Рис. 6
 Технологическая схема выделения каучука из латекса:

1—емкость для хранения латекса; 2—мерник масла; 3, 4, 5—аппараты для постадийной коагуляции латекса; 6—рН-метры; 7—лентоотливочная машина; 8—многоярусная ленточная сушилка; 9—дробилка; 10—брикетировочная машина; 11—магнитодетектор; 12—вибросита; 13, 14—промывные емкости; 15—отжимная машина (экспеллер); 16—трехходовая сушилка для крошки каучука; 17—емкость для серума; 18—емкость для промывных вод; 19—центробежные насосы.

ительно подщелачивается раствором едкого кали с pH 10,4—10,6, смешивается с омыленным раствором костного клея и поступает на коагуляцию. При получении маслонеполненных каучуков (типа 1712, СКС(МС)-30АРКМ) такого подщелачивания латекса не производится. В большинстве действующих схем масло вводят в первый аппарат 3, где происходит флокуляция латекса [51]. В некоторых схемах масло (чаще всего высокоароматизированное) подают в латекс в виде эмульсии непосредственно перед коагуляцией [48]. При получении каучуков, не содержащих масла, антиоксидант поступает в виде дисперсии в латекс. При получении маслонеполненных каучуков антиоксидант может быть растворен в масле и таким образом введен в каучук. В качестве антиоксидантов в производстве БСК применяются неозон Д (окрашивающий), ионол, антиоксидант 2246 и другие (неокрашивающие) [52]. При получении саженеполненных каучуков дисперсию сажи подают в первый аппарат 3 каскада на флокуляцию, причем помимо приготовления дисперсий с использованием эмульгатора разработали способ и условия приготовления безэмульгаторных дисперсий сажи [53].

Во всех схемах флокулят из первого аппарата (3) поступает во второй аппарат (4), в который подается серум, подкисленный серной кислотой.

При выделении каучука в виде ленты pH во втором аппарате (4) 7,8—8,2, в аппарате (5) 6,5—7,2, температура 45—50 °С. В этом случае для получения прочной пористой ленты и полноты перевода эмульгаторов в свободные карбоновые кислоты на первой части лентоотливочной машины проводят промывку каучука водой, подкисленной серной кислотой, ее избыток удаляют при дальнейшей отмывке. При выделении каучука в виде крошки pH во втором аппарате (4) 6,5—7,2, в аппарате (5) 2,5—3,5, температура 50 °С.

Крошку каучука промывают на лентоотливочной машине или в емкостях водой при 45—60 °С, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,9\text{—}7,2$. Расход электролита на коагуляцию составляет 300—350 кг хлорида натрия ($C_{\text{сер}} = 5\%$) при коагуляции без добавки клея, 120—170 кг при коагуляции с добавкой клея ($C_{\text{сер}} = 1,7 \div 2,0\%$). Расход серной кислоты 15—20 кг на 1 т каучука.

Перед сушкой возможно обезвоживание крошки каучука на вакуум-фильтрах или в червячных прессах, причем в последнем случае влажность крошки, поступающей на сушку, уменьшается от 30—35 до 10—15%. Сушка каучуков типа СКС-30, СКС(М)С-30АРКМ-15, СКС-10, буна S-3,4 осуществляется в многоходовых ленточных сушилках, при выпуске других типов каучуков — в червячных сушильных агрегатах (в одночервячных агрегатах типа «Андерсон»). В настоящее время разработаны и начинают применяться схемы бессолевой коагуляции, основанной на резкой астабильзации латекса в кислой среде и разделении фаз (коагуляции) при интенсивном механическом воздействии, в специальных агрегатах, включающих шнековую машину и дезинтегратор.

Значительного сокращения расхода электролита достигают при использовании алюмокалиевых квасцов взамен хлорида нат-

рия [54]. Разработан процесс получения каучуков [55], содержащих незначительные количества минеральных примесей и применяемых для получения изделий с высокими диэлектрическими свойствами (в СССР — каучук СКС-30АРПД). Технологическая схема процесса отличается от применяемой обычно исключением стадии флокуляции: коагуляция латекса проходит в одну стадию, при смешении латекса с серумом, содержащим 0,15—0,4% (преимущественно 0,25%) алюмокалиевых квасцов ($\text{pH}_{\text{сер}} = 3,5\text{—}3,5$, $\text{pH}_{\text{коаг}} = 4,3\text{—}4,5$). Температура коагуляции 45—60°C. Отмывка каучука до нейтральной реакции промывных вод обеспечивает каучуку высокие диэлектрические свойства.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАУЧУКОВ

Промышленность синтетического каучука вырабатывает бутадиен-стирольные и бутадиен- α -метилстирольные каучуки в широком ассортименте. Наиболее распространены низкотемпературные каучуки, получаемые путем полимеризации при 5°C и высокотемпературные, получаемые при 50°C. Эти каучуки содержат связанного стирола (α -метилстирола) 23,5—25,0% и относятся к каучукам общего назначения, потребляемым главным образом для изготовления автомобильных шин и резинотехнических изделий. Указанное содержание связанного стирола (α -метилстирола) является оптимальным для получения каучуков с требуемыми свойствами.

Различные каучуки во многих странах имеют цифровое обозначение, например низкотемпературные, не содержащие наполнителей, 1500, 1502, 1503 и 1509, маслonaполненные 1712, 1703, 1708, саженаполненные 1605, 1608, маслосаженаполненные 1805, 1808; высокотемпературные каучуки обозначаются числами 1000, 1006, 1009 и др. Бутадиен-стирольные каучуки имеют общее название: в США — БСК (ранее GR-S), в Англии — интол, в Италии — европрен, в ФРГ и ГДР — буна S, в Нидерландах — карифлекс, в ПНР — кер, в СРР — каром, в ЧССР — кралекс.

Основные типы бутадиен-стирольных и α -метилстирольных каучуков, получаемых в Советском Союзе при 5°C, имеют обозначения: СКС-30АРКМ-15, СКМС-30АРКМ-15, СКМС-30АРК, СКМС-30АРКМ-27, СКС-30АРК, СКС-30АРКМ-27 (где 30 — содержание стирола (α -метилстирола) в исходной смеси с бутадиеном; А — низкотемпературная полимеризация; Р — регулированный до определенного значения жесткости; К — канифольный эмульгатор; М — масло с содержанием 15% и 27%; каучуки СКС-30АРКП и СКС-30АРПД (где П — жирнокислотный эмульгатор (парафин), Д — диэлектрический). Каучуки, получаемые при 50°C, обозначаются — СКС-30, СКМС-30, СКМС-30РП.

В табл. 2 приведены характеристики каучуков, выпускаемых в СССР.

Для производства автомобильных шин и резинотехнических изделий широко используются каучуки, содержащие высокоароматические масла, хорошо совмещающиеся с ними, улучшающие

Таблица 2

Характеристика бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков, выпускаемых в СССР

Показатели	СКС-30АРК; СКМС-30АРК	СКС-30АРКМ-15; СКМС-30АРКМ-15	СКС-30АРКМ-27; СКМС-30АРКМ-27	СКС-30АРКП	СКС-30АРПД	СКС-30; СКМС-30	СКМС-30РП
Содержание, % свободные карбоновые кислоты	5,0—7,25	4,5—6,2	3,9—5,7	5,0—7,25	4,5—6,0	0,5—1,0	2,4
антиоксидант	1,0—1,6	1,0—1,4	1,25—2,0	1,0—1,4	1,0—1,6	2,3—3,0	1,3—2,0
эмульгатор	0,30	0,30	0,30	0,40	0,25	0,0	0,5
масло	0,0	14—17	26,0—29,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Сопротивление разрыву, МПа	29,5	26	23,5	28—32	26,8—27,8	25—29	23—27
Относительное удлинение, %	660	634	640	550—750	600—670	500—700	500—700
Остаточное удлинение, %	17	21	17	Не более 22	20—24	19—26	До 26
Эластичность по отскоку, %	38	29	29	37—40	37—42	37—44	33—40
Жесткость, Н	6—8	5—9,5	6—8	4,5—8	6—8	25—40	2,75—7,5

Примечание. В качестве эмульгатора для СКС-30АРК и СКМС-30АРК используется мыло канфольных кислот; СКС-30АРКМ-15, СКМС-30АРКМ-15, СКС-30АРКМ-27, СКМС-30АРКМ-27, СКС-30АРКП—смесь мыл канфольных и жирных кислот; СКС-30АРПД и СКМС-30РП—мыло жирных кислот; СКС-30 и СКМС-30—некаль.

пласто-эластические свойства и текучесть при формовании, облегчающие введение ингредиентов в резиновые смеси и уменьшающие их усадку. С этой же целью в каучуки вводят различные мягчители: смолы, жирные кислоты и др. Свойства каучуков, не наполненных и наполненных маслом, приведены в табл. 3.

Для повышения клейкости бутадиен-стирольных и α -метилстирольных каучуков применяются различные смолы: алкилфенолформальдегидные, кумароноинденовые и др.

Ненаполненные резины (вулканизаты) из бутадиен-стирольных и α -метилстирольных каучуков имеют низкое сопротивление разрыву (2,5 МПа). В связи с этим применяются активные наполнители каучуков, главным образом сажи, различающиеся способом производства, дисперсностью, структурностью и др. Наиболее распространены высокодисперсные и высокоструктурные печные сажи типа SAF (ПМ-130), ISAF (ПМ-100), HAF (ПМ-70). Применяются также высокодисперсные сажи с низкой и очень низкой структурностью. Для изготовления протекторов автомобильных шин преимущественно используется сажа HAF, а также ISAF. Помимо указанных применяются активные канальные сажи типа MPC (ДГ-100), EPC и др. Для получения белых и цветных резин при-

меняются светлые усилители — тонкодисперсный кремнезем (белая сажа), высокоактивная окись алюминия и др.

Смешение каучука с сажей и другими компонентами резиновой смеси проводят на вальцах или в резиносмесителях. Процесс вулканизации резиновых смесей бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков аналогичен вулканизации смесей из натурального каучука.

Скорость вулканизации бутадиен-стирольных и α -метилстирольных каучуков обусловлена природой и содержанием в них

Таблица 3

Свойства низкотемпературных бутадиен- α -метилстирольных каучуков, не наполненных и наполненных маслом

Показатели	СКМС-30АРК	СКМС-30 АРКМ-15	СКМС-30 АРКМ-27
Оптимальное время вулканизации при 143 °С, мин	80	80	60
Напряжение при удлинении 300%, МПа	7,3	6,8	6,0
Сопротивление разрыву, МПа	31	27	23,5
Относительное удлинение, %	680	640	660
Остаточное удлинение, %	14	20	15
Сопротивление раздиру, кН/м			
при 20 °С	54	56	39
при 100 °С	40	38	20
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	38	28	31
при 100 °С	50	48	54
Твердость по ТМ-2	65	70	59
Истираемость (на 40 м пути), мм ³	27	37	57
Сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе, тыс. циклов			
трещины до 10 мм	60	7,5	5,5
разрушение образца	150	20	15
Механические потери по Корнфельду	24,9	49,6	25,5
Теплообразование на флексометре ФР-22			
температура внутри образца, °С	77	73	60
остаточная деформация, %	2,8	3,6	2,1
Коэффициент температуростойкости при 100 °С			
по сопротивлению разрыву	0,33	0,32	0,20
по относительному удлинению	0,62	0,62	0,49
Коэффициент теплового старения при 100 °С в течение 72 ч			
по сопротивлению разрыву	0,70	0,75	0,65
по относительному удлинению	0,50	0,55	0,46

примесей. Каучуки, полученные с применением канифольного эмульгатора, вулканизируются медленнее, чем каучуки, полученные с применением жирнокислотного эмульгатора. Вулканизация каучука серой проводится в присутствии ускорителей и активаторов, которые позволяют не только ускорить процесс вулканизации, но и улучшить свойства резин. К ускорителям вулканизации относятся различные классы органических соединений: тиурамы, бутилксантогенат цинка (ультраускоритель), меркаптобензотиазол, сульфенамиды [56]; к активаторам — неорганические соединения: окислы металлов — цинка, магния, кальция, свинца и др.

В табл. 4 приведена рецептура стандартных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков [57—59]. По физико-механическим показателям резины из бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков аналогичны резинам из каучуков, выпускаемых за рубежом.

Вулканизаты из бутадиен-стирольных каучуков значительно меньше сохраняют значения сопротивления разрыву, относительного удлинения и сопротивления раздиру при повышенных температурах (100 °C) и характеризуются менее высокой эластичностью, более высокими механическими потерями и повышенным теплообразованием по сравнению с вулканизатами из натурального каучука, а также уступают им по сопротивлению многократным деформациям изгиба, растяжения, сжатия и разрастанию трещин и текучести.

Таблица 4

Рецептура, в ч. (масс.), стандартных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков различных типов

Компонент	Низкотемпературные каучуки			Высокотемпературные каучуки
	ненаполненные	с 15 ч. (масс.) масла	с 27 ч. (масс.) масла	
Каучук	100	100	100	100
Рубракс	—	—	—	5,0
Стеариновая кислота *)	1,5	2,0	—	2,0
Окись цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
Сажа БРС (газовая канальная) **)	40	—	40; 50	40
Сажа ДГ-100 (газовая канальная)	40	50	40	50
Альтакс	3,0 ^{3*)}	1,5	2,75	0,6 ^{3*)}
Дифенилгуанидин	—	0,3	—	0,75
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0
Продолжительность вулканизации ^{4*)}	60; 80;	60; 80	40; 60;	
при 143 °C, мин	100		80; 100	

*) Для смесей каучуков с 60 ч. (масс.) сажи вводится дополнительно 1,5 ч. (масс.) стеариновой кислоты.

**) Вводится в зарубежные марки каучуков.

3*) В зарубежные марки вводят 1,75 ч. (масс.).

4*) Для зарубежных марок каучуков температура вулканизации 145 °C, продолжительность 50 мин.

Бутадиен-стирольные каучуки с минимальным содержанием примесей, поглощающих воду, подэлектрическим свойствам равноценны натуральному каучуку. По водостойкости и газопроницаемости резины из бутадиен-стирольных каучуков практически равноценны резинам из натурального каучука. Вулканизаты из бутадиен-стирольных каучуков достаточно стойки к действию крепких и слабых кислот, щелочей, спиртов, эфиров, кетонов и пр. Набухают в бензине, бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, в растительных и животных маслах и жирах. В бензине и бензоле бутадиен-стирольные каучуки меньше набухают, чем натуральный каучук.

Бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки общего назначения широко применяются для изготовления протекторов автопокрышек, транспортных лент, рукавов, шприцованных и формованных изделий, кабелей, обуви, спортивных изделий и пр.

Каучуки БС-45АК и БС-45АКН представляют собою смеси каучука с высоким содержанием стирола СКС-85 с бутадиен-стирольными и α -метилстирольными каучуками общего назначения, имеют сопротивление разрыву 10—15 МПа, относительное удлинение 300—450% и остаточное удлинение 60—95%.

Каучуки СКС-30 и СКМС-30 имеют высокую жесткость и нуждаются в термоокислительной пластикации, каучук СКМС-30РП относится к мягким. Каучуки высокотемпературной полимеризации по ряду свойств, главным образом по технологическим, прочностным и другим показателям, уступают каучукам низкотемпературной полимеризации.

Бутадиен-стирольные и α -метилстирольные каучуки с небольшим содержанием связанного стирола (α -метилстирола) относятся к высокоэластичным и морозостойким каучукам. Каучук СКМС-10 имеет сопротивление разрыву 19—22 МПа, относительное удлинение 500—700%, эластичность 40—47 и коэффициент морозостойкости 0,30—0,36 при удлинении 100% и температуре -45°C . Бутадиен- α -метилстирольный каучук СКМС-50 с высоким содержанием связанного α -метилстирола обладает хорошими технологическими свойствами, имеет сопротивление разрыву 22—28 МПа и относительное удлинение 450—550%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промышленность СК, 1973, № 10, с. 6.
2. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., «Наука», 1972. 239 с.
3. Немцов М. С., Шендерович Ф. С. «Каучук и резина», 1961, № 2, с. 4—11.
4. Poddubnyi I. Ia, Rabinerzon M. A. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 2527—2536.
5. Vaclavek J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, № 10, 1884—1892, 1893—1914.
6. Krause A. H. Rubb. Age, 1954, v. 75, № 2, p. 217.
7. Smith H. S. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 43, p. 212.
8. Pryor B. C. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 6, p. 1311.
9. Bovey F. A., Kolthoff I. M. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2443.
10. Hobson R., I'anni I. D. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, № 8, p. 1572.
11. Duck E. M. Bub. Chem. a. Techn, 1970, v. 43, № 6, p. 1451.

12. Brown K. W., Bawn C. V., Hansen E. B. e. a. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, v. 46, № 5, p. 1073.
13. Маковецкая К. Н., Береснев В. Н., Смирнов Н. И., ЖПХ, 1970, т. 43, № 1, с. 146.
14. Радченко И. И., Фишер С. Л., Рабинерзон М. А. и др. Бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 90 с.
15. Радченко И. И., Фишер С. Л., Корчмарек В. В. и др. «Каучук и резина», 1961, № 5, с. 5.
16. Фишер С. Л., Перминов А. М., Радченко И. И., Поддубный И. Я. и др. «Каучук и резина», 1963, № 1, с. 9.
17. Дроздов В. А., Царев О. П., Рабинерзон М. А. Промышленность СК, 1966, № 1, с. 19—21.
18. *Encyclopedia of Polym. Sci. a. Technol.*, 1966, v. 5, p. 801—856.
19. Гольдинг Б. Химия и технология полимерных материалов. Пер. с англ. под ред. Н. Т. Романченко. М., ИЛ, 1963. 666 с.
20. *Mitchell I. Ind. Eng. Chem.*, 1956, v. 48, № 2, p. 345.
21. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Т. 1 и 2. Пер. с нем. под ред. М. М. Котона. М. — Л., «Химия», 1966. 1123 с.
22. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетических каучуков. Л., «Химия», 1970. 527 с.
23. *Rubb. a. Plast. Age*, 1960, v. 10, p. 1049; *Gummi u. Asbest*, 1960, № 8, S. 630.
24. *Vaumann P. Kaut. u. Gummi*, 1956, Bd. 9, № 7, S. 169.
25. *Rubb. a. Plast. Age*, 1963, v. 44, № 10, p. 1183.
26. Александрова Е. М., Шиц Л. А. Колл. ж., 1962, т. 24, с. 641.
27. Лебедев А. В., Минц С. М., Фермор Н. А. «Каучук и резина», 1963, № 11, с. 11.
28. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. Воронеж, изд. ВГУ, 1967, 187 с.
29. Нейман Р. Э. В кн.: Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов. ЦНИИТЭнефтехим. М., 1971, с. 26—32.
30. Нейман Р. Э. В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 268—295.
31. Сандомирский Д. М., Вдовченкова М. К. В кн.: Синтез латексов и их применение. Госхимиздат, 1961, с. 176—186.
32. Воюцкий С. С. «Успехи химии», 1961, т. 30, 1237—1257; Ребиндер П. А., Таубман А. Б. Колл. ж., 1961, т. 23, № 3, с. 359—361; Дерягин Б. В. Там же, с. 361—362.
33. *Fikentscher H., Gerrens H., Schuller H. Angew. Chem.*, 1960, Bd. 72, S. 856.
34. *Sieglaß C. L., Mazur J. J. Coll. Sci.*, 1960, v. 15, p. 437; 1962, v. 17, p. 661.
35. *Eyring Ch. F. J. Coll. Sci.*, 1963, v. 18, p. 713.
36. Лебедев А. В., Фермор Н. А., Минц С. М. В кн.: Синтез латексов и их применение. Л., Госхимиздат, 1961, с. 128—133.
37. Большакова Т. Г., Береснев В. Н., Смирнов Н. И. ЖПХ, 1969, т. 42, с. 2515.
38. Береснев В. Н., Фермор Н. А., Смирнов Н. И. и др. ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1325—1335.
39. Береснев В. Н., Смирнов Н. И. ЖПХ, 1965, т. 38, с. 2683—2690.
40. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, гл. VI.
41. Нейман Р. Э., Ляшенко О. А., Кирдеева А. П. В кн.: Мономеры, химия и технология СК. Вып. 3, Воронеж, изд. ВГУ, 1964, с. 128—131.
42. Нейман Р. Э., Куриленко А. И., Кирдеева А. П. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 105.
43. *Mirnik M. Koll. Z.*, 1962, Bd. 185, S. 138.
44. Береснев В. Н., Климов В. И., Таранова Т. В. и др. Проблемы синтеза и переработки латексов. Тезисы докладов III Всесоюзной латексной конференции. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968. 16 с.
45. Береснев В. Н., Царев О. П. В кн.: ПАВ и их применение в химической и нефтяной промышленности. Материалы Всесоюзного симпозиума. Киев, «Научкова думка», 1971, с. 130—131.
46. Береснев В. Н., Левашов М. С., Царев О. П. и др. ЖПХ, 1972, т. 45, с. 2566—2568.

47. Рабинерзон М. А., Калаус А. Е., Береснев В. Н., Дроздов В. А. «Каучук и резина», 1961, № 4, с. 16—22.
48. Калаус А. Е., Рабинерзон М. А., Захарченко П. И. и др. Хим. пром., 1956, № 5, с. 267—276, 449—455; 1957, № 6, с. 333—342. Авт. свид. СССР 105383, кл. 39, в. 5, 1953; Бюлл. изобр., 1957, № 2.
49. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М., «Химия», 1964, гл. 14.
50. Радченко И. И., Башкатов Т. В., Фишер С. Л. и др. «Каучук и резина», 1964, № 4, с. 1—6.
51. Авт. свид. СССР 125672, кл. 39, в. 401; Бюлл. изобр., 1960, № 2; 144288, кл. 39, в. 401, 1962; Бюлл. изобр., 1962, № 2; 141295, кл. 39, в. 401; Бюлл. изобр., 1961, № 18.
52. Пиотровский К. Б. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, № 11, с. 279—288.
53. Оладов Б. Н., Орехов С. В., Гусева В. И. и др. Промышленность СК, 1974, № 3, с. 6—9.
54. Рабинерзон М. А., Царев О. П., Зайцева Н. Б. и др. Промышленность СК и нефтехимических процессов. Вып. 1, М — Л., 1964, с. 24—29.
55. Сотников И. Ф., Царев О. П., Кудрявцев Л. Д. и др. Промышленность СК, 1970, № 7, с. 8—10.
56. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. М. — Л., «Химия», 1964, 540 с.
57. Бородин И. В., Никитин А. К. Технические свойства советских синтетических каучуков. М. — Л., Госхимиздат, 1952, 196 с.
58. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С. Общая технология резины. Изд. 3-е, М., «Химия», 1968. 560 с.
59. Пенн Н. С. Технология переработки синтетических каучуков, Пер. с англ. под ред Э. Я. Девириц. М., «Химия», 1964. 404 с.

**РАСТВОРНЫЕ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ
КАУЧУКИ**

Одним из быстро развивающихся направлений синтеза полимеров является получение бутадиен-стирольных каучуков в растворе в присутствии литиевых катализаторов. Производство растворных бутадиен-стирольных каучуков в 1966 г. отсутствовало, в 1971 г. — составляло 300 тыс. т, в 1972 г. — 350 тыс. т, в 1974 г. — около 570 тыс. т. [1, 2, 3]. Одной из причин такого бурного развития является сравнительная простота получения этих каучуков и ценность их как материалов для изготовления широкого ассортимента резиновых изделий.

Бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации выпускаются в ряде стран мира в промышленном масштабе под марками: солпрен («Филлипс Петролеум», США), стереон («Файрстон Тайр энд Раббер», США), униден («Интернейшнл Синтетик Раббер», Англия), тафден («Асахи Кемикл», Япония).

Для полимеризации в растворе требуются более простые установки и меньший ассортимент материалов, при синтезе достигается полное исчерпывание мономеров и процесс может быть организован с небольшим количеством сточных вод или даже полным их отсутствием. Растворные бутадиен-стирольные каучуки требуют на 16% меньше капиталовложений, чем эмульсионные (при мощности завода 50 тыс. т/год), и стоимость их на 4% ниже [4, 5].

**ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
И СТИРОЛА В РАСТВОРЕ**

При совместной полимеризации бутадиена и стирола в среде алифатических, циклоалифатических и ароматических углеводородов на литийорганических катализаторах независимо от соотношения мономеров, концентрации катализатора и температуры в первую очередь полимеризуется бутадиен. Лишь после того как израсходуется основное количество бутадиена, в реакцию вступает стирол [6].

В целом ряде работ приводятся константы сополимеризации бутадиена и стирола в присутствии литийорганических соединений. Значения констант колеблются в широких пределах (табл. 1).

При раздельной полимеризации стирол более активен, чем бутадиен.

Явление «обращения активностей» мономеров Коротков [11] объяснил тем, что в углеводородной среде активный центр экранируется «сольватной оболочкой бутадиена» и оказывается малодоступным для молекул стирола до тех пор, пока не исчерпается

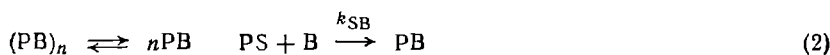
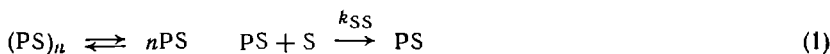
Таблица 1

Константы сополимеризации бутадиена со стиролом на литийалкилах в углеводородных средах

Растворитель	Температура, °C	Константы сополимеризации		Литература
		бутадиена, r_1	стирола, r_2	
Бензол	29	3,0	0,06	[7]
	30—40	20	0,05	[6]
Гептан	30	7,0	0,0	[8]
Толуол	20	$11,3 \pm 0,8$	$0,04 \pm 0,02$	[9]
	25	12,5	0,1	[10]
	75	$9,5 \pm 0,7$	$0,07 \pm 0,02$	[9]
Циклогексан	40	26	$< 0,04$	[11]

основная масса бутадиена. Однако расчеты [8] показали, что в этом случае способность бутадиена сольватировать активный центр должна быть в 80 раз выше, чем у стирола. Такую разницу трудно объяснить различием в строении бутадиена и стирола.

Предложена следующая схема [12]:



где P — полимерная цепь; S — стирол; B — бутадиен.

Принимая, что практически весь полистириллитий и полибутадиенлитий присутствуют в ассоциированной, неактивной форме и только небольшая доля диссоциированных форм участвует в реакции и что $k_{BB} \gg k_{BS}$ и $k_{SB} \gg k_{SS}$, О'Дрискол и Кунц формально объяснили результаты, полученные Коротковым, однако не объяснили причину эффекта «обращения активностей».

В работе [13] определили значения констант, в моль/(л·с), четырех перекрестных реакций: $k_{SS} = 3,2 \cdot 10^{-2}$; k_{SB} — очень высокая; $k_{BS} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ и $k_{BB} = 6,6 \cdot 10^{-3}$.

Эффект обращения был ими объяснен следующим образом: реакция (2) протекает очень быстро, поэтому при сополимеризации подавляющее большинство цепей имеет на концах бутадиенильные карбанионы, которые реагируют с бутадиеном со скоростью обычной при гомополимеризации. Они будут медленно реагировать со стиролом, образуя стирольный карбанион. Таким образом, на первой стадии сополимеризации не образуется заметной концентрации стириллития, и скоростью реакции стирол — полистириллитий можно пренебрегать до тех пор, пока не исчерпается почти весь бутадиен. Тогда вследствие относительно высокой концентрации

стирола скорость образования полистириллития возрастает и скорость полимеризации стирола увеличивается до скорости его гомополимеризации. Установлено [13], что присутствие бутадиена не влияет на константу скорости присоединения стирола к живому полибутадиенлитию, что отвергает гипотезу сольватации растущих концов бутадиеном.

Для технических целей, как правило, необходим сополимер со статистическим распределением стирола вдоль цепи. Способы получения такого сополимера могут быть условно разделены на четыре группы.

1. Полимеризация с использованием каталитических систем, позволяющих сближать значения констант сополимеризации бутадиена и стирола. К таким системам относятся литийалкилы или металлический литий с различными модификаторами, а также органические соединения щелочноземельных металлов.

В качестве модификаторов, способствующих беспорядочному распределению мономерных звеньев, запатентованы простые эфиры, тиоэфиры, третичные амины [14], фосфиты, тиофосфиты, амидофосфиты [15], гексаметилфосфортриамид [16], замещенные пиридины [17], винилзамещенные гетероциклические азотсодержащие соединения [18], 1,2-диалкилгидроксibenзолы [19], производные триазины [20], ортоэфиры [21], соединения с несколькими атомами кислорода или азота [22], полиалкиленгликоли [23], поверхностно-активные вещества [24] и вещества, содержащие гидрофильные группы [25]. Наибольший интерес для промышленной реализации представляют соединения других щелочных металлов, в частности калия, особенно их диалкилалюминийоксипроизводные [26]. В последние годы появился ряд работ и патентов по синтезу статистических сополимеров диеновых и винилароматических мономеров в присутствии органических соединений щелочноземельных металлов [27].

Сополимеры бутадиена и стирола, полученные с комплексом барий—цинк—дифенилэтилен, не содержат полистирольных микроблоков, в них присутствует 73—74% *транс*-1,4-звеньев бутадиена и незначительное количество 1,2-звеньев (5,0—6,5%) [28]. Сополимеры бутадиена и стирола, полученные с использованием барийорганического соединения, имеют 40% *цис*-1,4-звеньев, 8—10% 1,2-звеньев и не содержат полистирола в виде блоков [29]. Синтез бутадиен-стирольных статистических каучуков на барийорганических соединениях, несомненно, представляет интерес, однако в настоящее время он недостаточно изучен.

2. Полимеризация на литийалкилах без модификатора, если непрерывная подача смеси мономеров в зону реакции проводится со скоростью меньше скорости полимеризации, так чтобы раствор живого полимера практически не содержал непрореагировавших мономеров [30].

Хотя этот метод и позволяет получать сополимеры с незначительным содержанием блоков (1—1,5%), но скорости подачи мономеров при этом невелики и процесс становится малоэффектив-

ным. Для синтеза сополимеров с контролируемым количеством микроблоков полистирола, 4—10% (масс.) на полимер, такой метод вполне применим и может быть реализован в промышленности.

3. Полимеризация при высоких температурах порядка 130—160 °C [31]. Повышение температуры способствует сближению констант сополимеризации бутадиена и стирола [9], однако даже при 130—160 °C этот эффект не столь значителен, чтобы таким приемом исключить полное образование блоков полистирола.

4. Мономер или смесь мономеров вводят по ходу процесса в зону реакции так, чтобы поддерживать в реакционной смеси постоянное соотношение мономеров, обеспечивающее необходимый состав полимера.

Этот способ требует очень тщательного регулирования, высокой степени автоматизации, и в настоящее время реализация его весьма проблематична.

Возможны также любые сочетания элементов перечисленных групп.

Таким образом, предпочтение следует отдать методам первой группы. Здесь проще всего достигается статистичность распределения мономеров вдоль цепи, реакции идут с высокой скоростью и технология процесса может быть удобно оформлена по непрерывному способу. Ниже более подробно рассмотрены два типа модификаторов: электронодонорные растворители и алкоголяты щелочных металлов.

Добавление эфиров в реакционную массу значительно сближает константы сополимеризации мономеров. Влияют как природа, так и количество добавляемого эфира. Тенденция к беспорядочному распределению стирола вдоль цепи возрастает в ряду: диэтиловый эфир < диоксан < метилаль < тетрагидрофуран.

Константы сополимеризации в присутствии 4,8 моль/л диэтилового эфира составляют $r_1 = 1,78$, $r_2 = 0,11$; в присутствии 3 моль/л тетрагидрофурана $r_1 = 1,030$, $r_2 = 0,744$ (соответственно для бутадиена и стирола) [6, 11].

Введение в реакционную среду 0,05—0,10 моль/л диоксана или тетрагидрофурана снижает долю полистирольных блоков до 20%. Симбатно увеличивается содержание 1,2-звеньев в сополимере (8—10% без эфиров, 28—32% в присутствии диэтилового эфира, свыше 60% в присутствии тетрагидрофурана и 80% в присутствии диэтилового эфира).

Скорость реакции сополимеризации в присутствии тетрагидрофурана в 5—6 раз выше, чем в присутствии диэтилового эфира, и примерно в 100 раз выше, чем в отсутствие эфиров [6].

Введение электронодонорных растворителей вследствие сольватации активных центров и увеличения полярности связи Li—C приводит к переходу от координационного механизма полимеризации к полимеризации на ионных парах или свободных карбанионах. Понижается координирующая роль металла в построении цепи и, как следствие, увеличивается присоединение бутадиена в положение 1,2.

С переходом к полимеризации на ионных парах возрастает скорость процесса и, кроме того, повышается относительная реакционноспособность стирола, что приводит к увеличению доли стирола в сополимере.

Более целесообразно сближение констант сополимеризации бутадиена и стирола осуществлять путем введения в реакционную среду ионов Na, K, Rb или Cs. Соединения типа MeOR (в частности, *трет*-бутилаты K, Na, Rb, Cs или полимерные соединения, содержащие K), будучи добавлены в небольших количествах к алкиллитию, обеспечивают образование статистического сополимера, при этом структура бутадиеновой части меняется незначительно. Отмечено ускорение гомополимеризации стирола и бутадиена в зависимости от увеличения мольного отношения Me/Li, причем это ускорение больше для стирола, чем для бутадиена. Алкоголяты лития не меняют заметно скорости гомополимеризации бутадиена и стирола [13].

Из всех щелочных металлов соединения калия проще всего дают статистически распределенный сополимер. В присутствии *трет*-бутилата калия уже при отношении $K/Li = 0,04-0,05$ получается полимер, совершенно не содержащий полистирольных блоков.

Меняя отношение K/Li , можно изменить относительные активности бутадиена и стирола. На рис. 1 и 2 приведены зависимости состава сополимера и его структуры от отношения K/Li .

При отношении $K/Li = 0,07$ состав сополимера при любой конверсии мономеров равен составу исходной мономерной смеси, а структура его содержит 10—12% 1,2-звеньев. Применение калий-содержащих соединений в качестве добавок к литийалкилам, кроме того, позволяет ускорять реакцию в 2—2,5 раза.

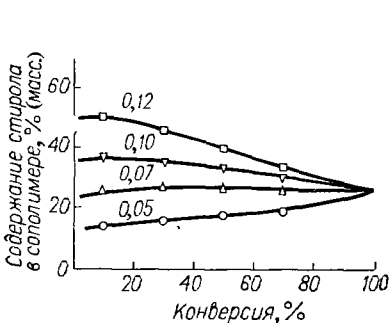


Рис. 1

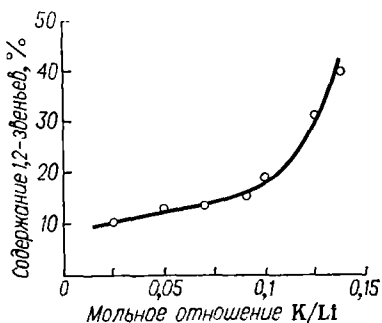
Зависимость состава бутадиен-стирольного каучука от конверсии мономеров при различных мольных соотношениях K/Li .

Массовое отношение бутадиен: стирол в исходной смеси 75:25; температура 60 °C.

Рис. 2

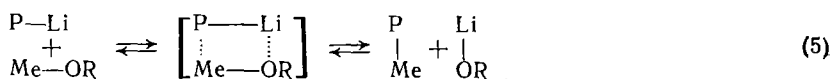
Зависимость структуры бутадиен-стирольного каучука от отношения K/Li :

Массовое отношение бутадиен: стирол в исходной смеси 75:25; температура 60 °C.



В полимергах, полученных в присутствии алколюатов калия, методом окисления с применением осмиевой кислоты, не обнаруживаются блоки полистирола. Количество коротких блоков (2—3 молекулы стирола подряд), найденных методом ЯМР [3], не превышало 6%.

Соединения типа MeOR и литийорганические соединения образуют комплексы [32—34], точная стехиометрия которых неизвестна. По-видимому, существует таутомерное динамическое равновесие между связью C—Me и O—Me , которое приводит к совершенно другим центрам роста, отличным от одного алкиллития:



Протекание процесса непосредственно на четырехцентровом активном комплексе обеспечивает статистическое распределение мономерных звеньев вдоль цепи.

Возможно и несколько иное объяснение механизма действия указанной системы [35]. Предполагается, что при сополимеризации бутадиев полимеризуется преимущественно по связи Li—C , в то время как стирол по связи K—C , и вследствие наличия обменного равновесия полимер состоит из большого числа микроблоков полибутадиев и полистирола.

Значительный рост скорости в присутствии алколюатов Na , K , Rb , Cs тоже рассматривается как результат перемещения центра полимеризации от алкиллития к алкилу второго металла.

Синтез полимеров с использованием металлического лития известен давно [36, с. 250—257], однако трудности в оформлении непрерывного процесса с использованием дисперсии лития и большие расходы металла явились препятствием для его промышленной реализации. Наряду с синтезом статистического бутадиев-стирольного каучука с применением алкиллития в СССР разработан непрерывный способ [37] получения полимеров и сополимеров в растворе с применением металлического лития в виде крупных гранул в сочетании с регулятором степени полимеризации (литий-алюминийорганические соединения).

От полимеризации на литийалкилах указанный способ отличается только стадией инициирования, которая описывается реакциями:



Комплекс $\text{LiAlR}_3\text{MAlR}_3\text{Li}$ не вызывает процесса полимеризации, а представляет собой регулятор молекулярной массы. Процесс инициирования заканчивается после полного исчезновения алюминийалкила по реакции (6) и образования некоторого избытка литийорганического соединения по реакции (7). Литийорганическое соединение после присоединения нескольких молекул мономера десорбируется с поверхности металла и переходит в

раствор, где и осуществляется реакция роста цепи. Еще более эффективно использовать модифицированный комплекс, который может одновременно обеспечивать как регулирование молекулярной массы, так и сближение констант сополимеризации бутадиена и стирола.

Процесс синтеза бутадиен-стирольных статистических каучуков может осуществляться в батарее из двух и более аппаратов, соединенных последовательно. Следует учитывать, что вязкость живого ассоциированного полимера быстро увеличивается как за счет повышения содержания полимера в растворе, так и за счет молекулярной массы, которая непрерывно растет с повышением конверсии мономеров. Вязкость живого ассоциированного полимера с молекулярной массой каучука $(3 \div 3,5) \cdot 10^5$ при его содержании в растворе около 15% (масс.) достигает 20—40 Па·с. При дезактивации (разрушении литийорганических концевых групп) вязкость раствора уменьшается в несколько раз за счет распада ассоциатов.

При полимеризации на литийалкилах в неполярных средах температура реакции хотя и влияет на структуру полибутадиена [38], но в пределах 40—80 °С это влияние незначительно (увеличение содержания 1,2-звеньев на 1—1,5%), поэтому процесс синтеза можно проводить при повышенных температурах до 70—80 °С, что также способствует снижению вязкости раствора и улучшению теплообмена. Несомненно, в большей степени на образование 1,2-звеньев влияют микропримеси, содержащиеся в товарном бутадиене, и применяемый растворитель.

В ароматических углеводородах образующийся полимер содержит больше 1,2-звеньев (12—14%), чем в алифатических (8—9%). Скорость сополимеризации в ряду растворителей гексан — циклогексан — бензол — толуол увеличивается [38—40].

Молекулярная масса полимера легко регулируется количеством катализатора, введенного в реакционную среду. Молекулярно-массовое распределение может регулироваться как путем изменения числа реакторов для проведения процесса (чем меньше число реакторов в непрерывном процессе, тем шире ММР), так и применением специальных веществ и приемов, способствующих расширению ММР. Одни из них, такие, как дивинилбензол, эфиры сернистой кислоты [41], SnCl_4 [42], являются сшивающими агентами и при добавлении в раствор живого полимера удваивают молекулярную массу части цепей. Другие, например толуол, 1-бутин (этилацетилен), 1-бутен-3-ин (венилацетилен), в процессе полимеризации способствуют переносу цепи и тем самым расширяют ММР.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Схема процесса синтеза бутадиен-стирольных каучуков в растворе приведена на рис. 3. Растворитель и мономеры, очищенные от кислорода и влаги, смешиваются с катализатором и подаются в

также дилитийполибутадиена. Рендомизеры в данном процессе не применяются. В зависимости от скорости подачи смеси мономеров в зону реакции и температуры полимеризации можно получить различное содержание микроблоков полистирола (рис. 4).

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Статистические бутадиен-стирольные сополимеры, полученные полимеризацией в растворе (ДССК), и бутадиен-стирольные сополимеры эмульсионной полимеризации (БСК) отличаются микроструктурой бутадиеновой части сополимера. С этим связаны различия в свойствах указанных сополимеров.

В зависимости от содержания 1,2-звеньев в сополимере изменяются прочность, эластичность, морозостойкость и износостойкость сажевых вулканизатов. Лучшим комплексом свойств обладают сополимеры с низким содержанием 1,2-звеньев [1, 43].

Статистические бутадиен-стирольные сополимеры растворной полимеризации не содержат гель-фракции и отличаются от бутадиен-стирольного каучука эмульсионной полимеризации довольно узким фракционным составом и высокой линейностью полимерных цепей. Кроме того, они характеризуются низким содержанием примесей (2—1% против 8—7% для БСК). Содержание золы в сополимере растворной полимеризации составляет 0,05—0,1%, а эмульсионной — 0,4—0,6%.

Специфика растворной полимеризации обуславливает возможность получения полимеров, содержащих некоторое количество микроблоков полистирола. Проведенные исследования [43, 44] показали, что наличие в сополимере значительных количеств микроблоков полистирола приводит к заметному ухудшению свойств резин, связанному, по-видимому, с появлением дефектов в структуре вулканизационной сетки; так, с увеличением содержания микроблоков полистирола наблюдается значительное понижение напряжения при удлинении, сопротивления разрыву, эластичности и сопротивления истиранию, повышение теплообразования и остаточной деформации (рис. 5).

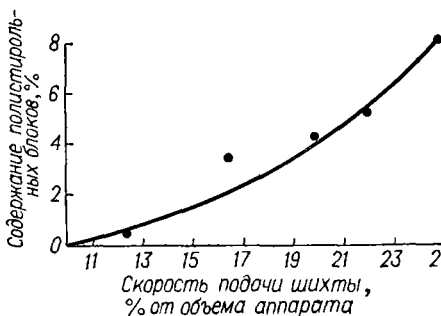


Рис. 4

Зависимость содержания полистирольных блоков в сополимере от скорости подачи раствора мономеров в зону реакции.

Массовое отношение бутадиен:стирол в исходной смеси 81:19; суммарное содержание мономеров 16% (масс.); катализатор дилитийбутадиен; растворитель толуол; температура 85 °С.

С увеличением содержания полистирольных микроблоков отмечено некоторое понижение температуры стеклования каучука, обусловленное уменьшением количества стирола, статистически распределенного по цепи полимера.

При механической обработке бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации не разрушается. Он хорошо смешивается с другими каучуками общего назначения: СКИ-3, СКД и др. В связи с узким фракционным составом бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации характеризуется худшими, чем БСК, технологическими свойствами, однако он, в отличие от БСК, может наполняться значительно большим количеством сажи и масла без заметного ухудшения физико-механических свойств. Улучшить способность к переработке бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации можно за счет расширения ММР полимера, введением пластификаторов и другими приемами.

Благодаря высокой линейности полимерных цепей резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации имеют значительно меньшую усадку. С высокой линейностью полимерных цепей связано также более высокое значение вязкости по Муни для этого каучука по сравнению с эмульсионным каучуком, при близких значениях пластичности.

При снижении молекулярной массы полимеров, содержащих 4—10% (масс.) полистирольных микроблоков, до значения вязкости по Муни 30—35, сажевые смеси на основе таких полимеров становятся пригодными для переработки методом литья под давлением. Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации, содержащий микроблоки полистирола, при одной и той же вязкости по Муни с эмульсионными полимерами обладает значительно меньшей усадкой после литья под давлением.

Технологические и физико-механические свойства бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации, аналогично БСК,

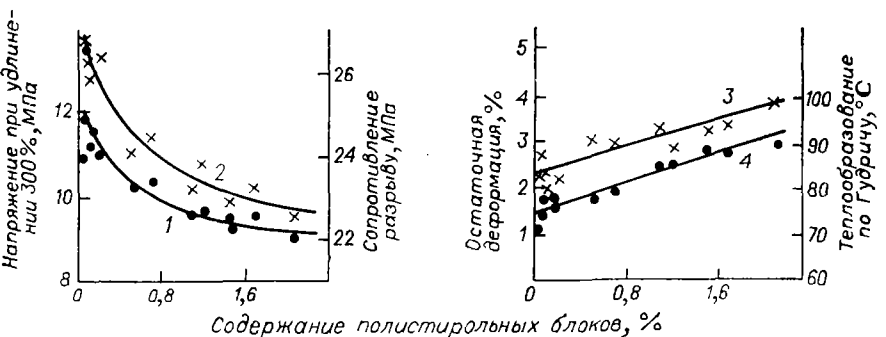


Рис. 5

Влияние содержания микроблоков полистирола на напряжение при удлинении 300% (1), сопротивление разрыву (2), остаточную деформацию (3) и теплообразование по Гудричу (4).

зависят от содержания связанного стирола. Так, с повышением содержания связанного стирола в каучуке его технологические свойства улучшаются, но вместе с тем это приводит к снижению отдельных физико-механических свойств резин. В частности, снижаются эластичность по отскоку, морозостойкость и сопротивление износу. При этом следует отметить, что повышение содержания связанного стирола в сополимере благоприятно влияет на прочностные свойства (например, увеличивается адгезия резин к дорожным покрытиям). Поэтому промышленностью предусматривается выпуск бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации с различным содержанием связанного стирола. Содержание связанного стирола в сополимере в количестве 18% считается оптимальным для получения наилучшего сочетания прочностных и эластических свойств. Протекторные резины на основе такого сополимера обладают высоким сопротивлением истиранию и адгезией к мокрому дорожному покрытию.

В бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации следует вводить высокодисперсные печные сажи, которые придают каучуку хорошие технологические свойства при 60—130 °С и обеспечивают достаточно высокий комплекс физико-механических свойств. Сополимеры растворной полимеризации требуют меньших количеств серы и ускорителей, чем эмульсионные БСК, для достижения оптимальных свойств.

Возможность высокого наполнения сажей и маслом, меньший расход серы и ускорителей, относительно большая скорость вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации приводит к получению более дешевых шин и резинотехнических изделий.

Таблица 2

Характеристика марок бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации, выпускаемых в СССР

Показатели	ДССК-10	ДССК-18	ДССК-25	ДССК-50	ДССК-25Д	ДССК-25ЛН	ДССК-25М-15	ДССК-25М-27
Содержание, % связанного стирола	10	18	25	50	25	25	25	25
полистирольных микроблоков	0,0	0,0	0,0	0,0—3,0	0,0	6,0—8,0	0,0	0,0
цис-1,4-звеньев	40—55	40—55	40—55	40—55	40—55	40—55	40—55	40—55
транс-1,4-звеньев	32—47	32—47	32—47	32—47	32—47	32—47	32—47	32—47
1,2-звеньев	8—12	8—12	8—12	8—12	8—12	8—12	8—12	8—12
Вязкость по Муни	35—45	50—75	50—75	—	40—50	30—35	62	58
Содержание, % летучих золь	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
масла (ароматического)	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1	0,04—0,1
	—	—	—	—	—	—	15	27

Примечание. Каучуки ДССК-10, ДССК-50, ДССК-25Д и ДССК-25ЛН выпускаются с неокрашивающими антиоксидантами, остальные марки — с окрашивающими.

Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации превосходит эмульсионный бутадиен-стирольный каучук по целому ряду технически ценных свойств, таких, как сопротивление износу, морозостойкость, эластичность, теплообразование, остаточная деформация и сопротивление разрастанию трещин.

По сравнению с *цис*-полибутадиеном он характеризуется лучшей обрабатываемостью, более высокими показателями сопротивления разрыву, раздиру и разрастанию трещин, лучшим сцеплением с дорожным покрытием, приближаясь к нему по показателям эластичности, морозостойкости и износостойкости.

Свойства вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука растворной и эмульсионной полимеризации приведены ниже:

	ДССК 18	ДССК-25	БСК
<i>Состав резиновой смеси, ч. (масс.)</i>			
Каучук	100	100	100
Сера	1,5	1,5	1,5
Сантокур	0,7	0,7	1,2
Окись цинка	3,0	3,0	3,0
Стеариновая кислота	2,6	2,6	2,6
Масло ПН-6	5,0	5,0	5,0
Сажа типа НАФ	50,0	50,0	50,0
<i>Условия вулканизации</i>			
Температура, °С	143	143	143
Продолжительность, мин	40	60	80
<i>Свойства вулканизата</i>			
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10—12	10—12	13,0—14,0
Сопротивление разрыву, МПа	25,0—28,0	28,0—31,0	27,0—29,0
Относительное удлинение, %	550—650	600—700	550—650
Остаточное удлинение, %	10—15	15—20	14—18
Сопротивление раздиру, кН/м			
при 20 °С	55—65	60—75	65—80
при 100 °С	45—55	50—60	50—70
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	48—53	43—50	36—39
при 100 °С	52—58	48—55	45—48
Твердость по ТМ-2	62—66	65—70	65—68
Истираемость на приборе «МИР», мм ³ /Дж	0,05—0,06	0,06—0,07	0,08—0,1
<i>Теплообразование по Гудричу</i>			
температура внутри образца, °С	72—80	78—85	86—95
остаточная деформация, %	1,6—2,4	2,5—3,5	3,0—4,5
<i>Коэффициент морозостойкости (растяжение 100%)</i>			
при —35 °С	0,60—0,75	0,45—0,55	0,16—0,22
при —45 °С	0,40—0,55	0,30—0,40	0,05—0,10

В СССР разработан большой ассортимент бутадиен-стирольных статистических каучуков растворной полимеризации, различающихся содержанием связанного стирола, типом антиоксиданта, молекулярной массой, содержанием масла, сажи (табл. 2). Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации, содержащий блоки полистирола и предназначенный для переработки литьем под давлением, указан под маркой ДССКЛН.

Бутадиен-стирольный каучук растворения при-
меняется для изготовления шин, резинотехнических и кабельных
изделий, резиновой обуви и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cooper P. N., Nash L. L. Rubb. Age, 1972, № 5, p. 23—28.
2. Adams H. E., Bebb R. L., Forman L. E. e. a. Rubb. a. Chem. Techn., 1972, v. 45, № 5, p. 1257.
3. Iamartino N. P. Chem. Eng., 1972, v. 79, № 23, p. 58—60.
4. Oberster A. E., Bebb R. L. Angew. Makromol. Chem., 1971, Bd. 5, № 16/17, p. 297.
5. Hrymewiecki I., Gutorski K. Przem. Chem., 1970, t. 49, № 11, s. 632.
6. Коротков А. А., Чеснокова Н. Н. Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 3, с. 365.
7. Mochel V. D., Johnson B. L. Rubb. a. Chem. Techn., 1970, v. 43, № 5, p. 1138.
8. Kuntz I. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, № 158, p. 569.
9. Шталов В. П., Курчевская И. Ю. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, № 8, с. 602.
10. Adams H. E., Bebb R. L., Eberly K. C. e. a. Kaut. u. Gummi Kunst, 1965, Bd. 18, № 11, S. 709.
11. Коротков А. А., Миценгендлер С. П., Алеев К. М. Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1811.
12. O'Driscoll K. F. J. Polym. Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 721.
13. Johnson A. F., Worsfold D. J. Makromol. Chem., 1965, Bd. 85, S. 273.
14. Пат. США 2975160, 1961.
15. Пат. США 3506631, 1970.
16. Пат. США 3366611, 1968.
17. Яп. пат. 38343, 1970.
18. Пат. США 3402162, 1968.
19. Пат. США 3673166, 1972.
20. Пат. США 3498960, 1970.
21. Пат. ФРГ 1813765, 1970.
22. Фр. пат. 1444052, 1966.
23. Яп. пат. 1246, 1971.
24. Яп. пат. 22338, 1970.
25. ФРГ пат. 2117379, 1971.
26. Яп. пат. 46—34617, 1971.
27. Арест-Якубович А. А., Москаленко А. Н. Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 6, с. 1242.
28. Авт. свид. СССР 360098, Бюлл. изобр., 1972, № 36.
29. Авт. свид. СССР 380119; Бюлл. изобр., 1973, № 47.
30. Пат. США 3094512, 1963.
31. Пат. США 3452119, 1969, 3558575, 1971.
32. Hsich H. L., Wofford C. F. J. Polym. Sci., Part A. J., 1969, № 7, p. 449.
33. Wofford C. F., Hsich H. L. J. Polym. Sci., Part A, 1969, № 7, p. 461.
34. Пат. США 3294768, 1966.
35. Басова Р. В., Диденко З. Ф., Гантмахер А. Р. и др. Высокомол. соед. 1972, т. Б14, с. 272.
36. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. Пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова, А. А. Короткова. М., ИЛ, 1962, с. 250—257.
37. Авт. свид. СССР 224060, 1968; Бюлл. изобр., 1968, № 25.
Авт. свид. СССР 248976, 1969; Бюлл. изобр., 1969, № 24.
38. Hsich H. L., Rubb. a. Chem. Techn., 1966, v. 39, № 3, p. 491.
39. Спириг Ю. Л., Поляков Д. К., Гантмахер А. Р. Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 7, с. 1082.
40. Спириг Ю. Л., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 1258.
41. Пат. США 3635923, 1972.
42. Пат. США 3657206, 1972.
43. Масагутова Л. В., Гусева В. И. «Каучук и резина», 1972, № 9, с. 4.
44. Толстомятов Г. М., Красильников С. М., Холодницкая Г. В. и др. Промышленность СК, 1973, № 11, с. 4.

**БЛОКСОПОЛИМЕРЫ ДИЕНОВЫХ
И ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ
СО СВОЙСТВАМИ
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

Последнее десятилетие характеризуется рождением и быстрым развитием нового класса полимеров, сочетающих в себе свойства термопластов и вулканизованных эластомеров, — термоэластопластов. Наиболее простыми и широко распространенными представителями этого класса являются блоксополимеры диеновых и винилароматических углеводов.

Методом анионной полимеризации с помощью литийорганических катализаторов осуществлен синтез ряда блоксополимеров, в которых эластомерные блоки (полибутадиена, полиизопрена и др.) чередуются со стеклоподобными блоками (полистирола, поли- α -метилстирола, поли- α -фенилстирола, поливинилтолуола и др.) [1]. Указанные блоксополимеры обладают термоэластопластичными свойствами при условии, что число блоков в молекуле полимера не менее трех, причем крайними являются блоки стеклоподобного полимера.

Резиноподобные свойства термоэластопластов в невулканизованном состоянии определяются их двухфазной структурой, образуемой за счет ассоциации блоков одного и того же вида [2]. С помощью электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлена высокая степень регулярности структуры этих полимеров [3]. При содержании диеновой части до 50% (масс.) эластичные диеновые блоки образуют непрерывную фазу, а стекловидные блоки винилароматических соединений диспергированы в ней в виде отдельных доменов размером порядка

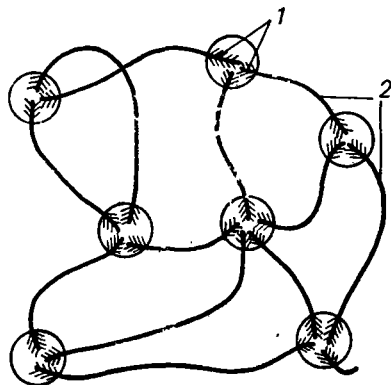


Рис. 1
Схема распределения фаз в блоксополимере бутадиена и стирола:
1 — блоки полистирола; 2 — блоки полибутадиена.

10—40 нм. Наличие фаз в структуре блоксополимера связано с несовместимостью эластичного и стеклоподобного блоков. При невысоких температурах домены удерживаются относительно друг друга силами Ван-дер-Ваальса, образуя сетчатую структуру физической природы (рис. 1). В этих условиях термоэластопласт подобен вулканизованному полимеру, в котором узлами сетки являются домены поливинилароматических блоков. С повышением температуры действие физических сил ослабевает, что приводит сначала к потере прочности, а затем к текучести материала.

Термоэластопласты имеют высокие значения сопротивления разрыву, относительного удлинения, эластичности, сопротивления раздиру и стойкости к многократным деформациям, морозостойкости. Оптимальные физико-механические свойства достигаются в тех случаях, когда разность между температурами стеклования соответствующих блоков превышает 100 °C.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Синтез термоэластопластов осуществляется с помощью катализаторов, образующих так называемые живые цепи, сохраняющие способность к росту в течение неограниченного времени [4]. В качестве катализаторов такого типа промышленное признание получили литийорганические соединения. Они позволяют получать полимеры с более регулярной микроструктурой эластомерного блока, чем при использовании органических соединений других щелочных металлов, и тем самым обеспечить термоэластопластам лучший комплекс свойств. Литийорганические инициаторы, используемые для синтеза термоэластопластов, должны обладать высокой скоростью иницирования, обеспечивающей получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. С этой целью обычно применяется *втор-бутиллитий* [5].

При использовании *n*-бутиллития вследствие низкой скорости иницирования часть его остается на всех стадиях блоксополимеризации, что приводит к расширению ММР и образованию двухблочных сополимеров и гомополимеров.

В качестве растворителей при получении термоэластопластов используются различные углеводороды и их смеси с добавками полярных веществ. В ароматических углеводородах (например, толуоле) имеет место передача цепи на растворитель [6], что приводит к появлению примеси двухблочных полимеров. Скорость передачи цепи на растворитель возрастает с повышением температуры, что заставляет проводить процесс полимеризации при температуре не выше 35 °C. Кроме того, токсичность ароматических углеводородов снижает их ценность в качестве растворителя.

Наиболее удобны для синтеза циклоалифатические углеводороды или их смеси с алифатическими углеводородами (например, смесь циклогексана и гексановой фракции в массовом отношении 75:25). Применение таких смесей позволяет вести синтез термоэластопластов в широком температурном интервале от 30 до 80 °C.

Растворитель и мономеры должны содержать минимальное количество веществ, дезактивирующих активные полимерные цепи. К таким веществам относятся вода, кислород, альдегиды, кетоны, спирты, окись и двуокись углерода и т. п. Допускаемое количество примесей исчисляется десятитысячными и сотысячными долями процента. Такая чувствительность данного синтеза к примесям требует при промышленной реализации высокой культуры производства.

Существует ряд способов синтеза термоэластопластов. Из них наиболее удобным является способ последовательной полимеризации мономеров, который может быть использован при синтезе бутадиен-стирольных (ДСТ), изопрен-стирольных (ИСТ), бутадиен- α -метилстирольных (ДМСТ) и бутадиен-стирол- α -метилстирольных (ДСМСТ) термоэластопластов. В СССР разработаны промышленные способы получения всех перечисленных выше марок термоэластопластов.

При синтезе бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов сначала полимеризуют стирол при 20—50°C, затем бутадиен или изопрен при 20—60°C и снова стирол при 20—80°C [7]. В некоторых случаях для улучшения технологических свойств термоэластопластов в качестве инициатора используют смесь моно- и дилитийорганических соединений [8].

Синтез бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов с эластичным сополимерным блоком может осуществляться введением на второй стадии, после полимеризации стирола, смеси стирола с бутадиеном или изопреном [7, 9]. При этом образуется сначала сополимер бутадиена или изопрена со стиролом, а затем блок полистирола.

Аналогичный прием необходимо использовать также при синтезе четырехблочных термоэластопластов: полидиен-полистирол-полидиен-полистирол с сополимерными эластомерными блоками. В этом случае полимеризуют две смеси мономеров сначала с преобладанием стирола, затем — с преобладанием диена. Следует отметить, что четырехблочные полимеры обладают свойствами термоэластопластов только в тех случаях, когда концевой полидиеновый блок небольшой.

При использовании для синтеза термоэластопластов дилитийорганических инициаторов в реактор сначала подают диен, а после его исчерпания — стирол. Другой способ заключается в полимеризации сразу смеси двух мономеров, причем блочное строение полимерных цепей возникает за счет разности констант сополимеризации бутадиена и стирола. Этот прием проще по технологическому оформлению, однако в бутадиеновый блок входит до 8—10% стирола [10], что снижает физико-механические свойства материала. Кроме того, необходимо иметь инициатор с высокой степенью бифункциональности [11].

Получение термоэластопластов на основе α -метилстирола затрудняется малой скоростью его полимеризации в углеводородах [12] и существованием равновесия мономер — полимер в растворе

[13]. Достигаемая конверсия несколько возрастает при увеличении концентрации полимера в растворе [14].

По способу, разработанному в СССР [15], термоэластопласт с двумя концевыми поли- α -метилстирольными блоками получают следующим образом. Вначале проводят полимеризацию α -метилстирола в углеводороде в присутствии втор-бутиллития до образования поли- α -метилстирольного блока. Специальный технологический прием позволяет вести полимеризацию α -метилстирола в углеводородной среде с достаточно высокой скоростью. Затем осуществляется полимеризация бутадиена на живом поли- α -метилстирольном блоке до образования двухблочного сополимера. После полного исчерпывания бутадиена в систему вводят полярную добавку и проводят полимеризацию второй части α -метилстирола до образования трехблочного сополимера. Степень превращения α -метилстирола зависит от температуры на третьей стадии полимеризации.

Описанный метод синтеза бутадиен- α -метилстирольного термоэластопласта позволяет осуществлять полимеризацию бутадиена в неполярной среде. Это обеспечивает получение диеновой части блоксополимера с высоким содержанием 1,4-звеньев. Если на третьей стадии процесса вместо α -метилстирола подавать стирол, то получаются смешанные α -метилстирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты [42].

По способу, описанному в патентах фирмы «Полисар» [16], увеличение скорости полимеризации α -метилстирола достигается за счет добавки полярного растворителя в зону реакции. Вследствие этого полимеризация диенового углеводорода также протекает в полярной среде. Это приводит к получению полидиенового блока с уменьшенным содержанием 1,4-звеньев.

Методом последовательной полимеризации мономеров можно осуществить синтез бутадиен- α -метилстирольных термоэластопластов также и на дилитиевых соединениях [11, 16, 17]. В этом случае вначале проводят полимеризацию бутадиена в углеводороде до получения полибутадиенового блока с двумя активными концами. Затем в реакционную смесь вводят α -метилстирол и полярную добавку (например, тетрагидрофуран, диметоксиган и др.), и полимеризация продолжается до образования трехблочного сополимера.

Другим методом синтеза линейных трехблочных термоэластопластов может быть метод сочетания живых двухблочных сополимеров полистирол — полидиен — литий (поли- α -метилстирол — полидиен — литий). Их получают при использовании в качестве сочетающих агентов бифункциональных соединений, например 1,2-дибромэтана [18, 19], сероокиси углерода [16]. Кроме линейных термоэластопластов этим же способом получают звездообразные (радиальные) полимеры, если применяют полифункциональные сочетающие агенты, например SiCl_4 [19], дивинилбензол [20].

После завершения синтеза полимер дезактивируют, вводя антиоксиданты (ионол, ТБ-3 и т. д.). Вязкость полимеризата при этом

значительно снижается. Термоэластопласты выделяют из раствора методом водной или безводной дегазации на двухвалковом агрегате специальной конструкции [21].

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Товарные термоэластопласты могут выпускаться в виде пленки, крошки или гранул.

На физико-механические свойства термоэластопластов влияют количество связанного стирола (α -метилстирола), распределение его в полимере, молекулярная масса блоков и их молекулярно-массовое распределение, микроструктура полидиенового блока. На примере ДСТ-30 показано, что оптимальными свойствами обладают полимеры с узким ММР центрального и конечных блоков [22]. Наличие примеси двухблочного полимера резко уменьшает сопротивление разрыву термоэластопластов.

Полибутадиеновый блок в термоэластопластах имеет 40—45% *цис*-1,4-, 8—12% 1,2-звеньев и температуру стеклования $-90 \div -100^\circ\text{C}$. Полиизопреновый блок соответственно содержит 70—80% *цис*-1,4-, 15—25% *транс*-1,4- и 3—5% 3,4-звеньев. Температура стеклования полиизопренового блока $-60 \div -70^\circ\text{C}$. Блоки полистирола и поли- α -метилстирола построены атактически и имеют температуру стеклования в зависимости от молекулярной массы соответственно от 80 до 100 и от 117 до 170°C [23, 43].

При возрастании содержания стирола или α -метилстирола в термоэластопластах до 30—40% сопротивление разрыву возрастает, а при большем содержании — падает, одновременно уменьшаются эластичность и относительное удлинение, увеличиваются остаточное удлинение, твердость полимера и напряжение при малых удлинениях (таблица).

Свойства бутадиен- и изопрен-стирольных термоэластопластов

Показатели	Содержание стирола в ДСТ, % (масс.)				Содержание стирола в ИСТ, % (масс.)			
	23	30	52	80	17	25	40	50
Характеристическая вязкость, дл/г	0,7	0,7	0,6	0,7	1,05	0,75	0,7	0,7
Показатель текучести расплава ПТР, г/10 мин (190 °C; 216 Н)	—	—	—	—	73	44	100	—
Напряженность при удлинении 300%, МПа	1,2	2,4	9,9	—	0,8	0,8	—	6,4
Сопротивление разрыву, МПа	11,2	31,7	30,9	26,8	30,0	38,4	35,8	23,4
Относительное удлинение, %	990	885	615	10	1350	1050	910	830
Остаточное удлинение, %	26	26	100	2	14	7	96	144
Эластичность по отскоку, %	63	61	39	46	69	54	39	37

Оптимальное содержание винилароматического соединения, обеспечивающее наилучший комплекс свойств в термоэластопластах, составляет: стирола в бутадиен-стирольных термоэластопластах 28—32%, в изопрен-стирольных термоэластопластах 15—40%; α -метилстирола или α -метилстирола и стирола в α -метилстирольных термоэластопластах 30—40% (ДМСТ-35, ДСМСТ-35).

Максимальное сопротивление разрыву (28,0—35,0 МПа) наблюдается в интервале молекулярных масс для ДСТ-30, ДМСТ-35 и ДСМСТ-35 от $0,6 \cdot 10^5$ до $0,9 \cdot 10^5$, а для ИСТ-15 и ИСТ-40 от $0,7 \cdot 10^5$ до $1,7 \cdot 10^5$ (рис. 2 и 3). Эластичность термоэластопластов с повышением молекулярной массы незначительно увеличивается, при этом твердость несколько уменьшается (рис. 2).

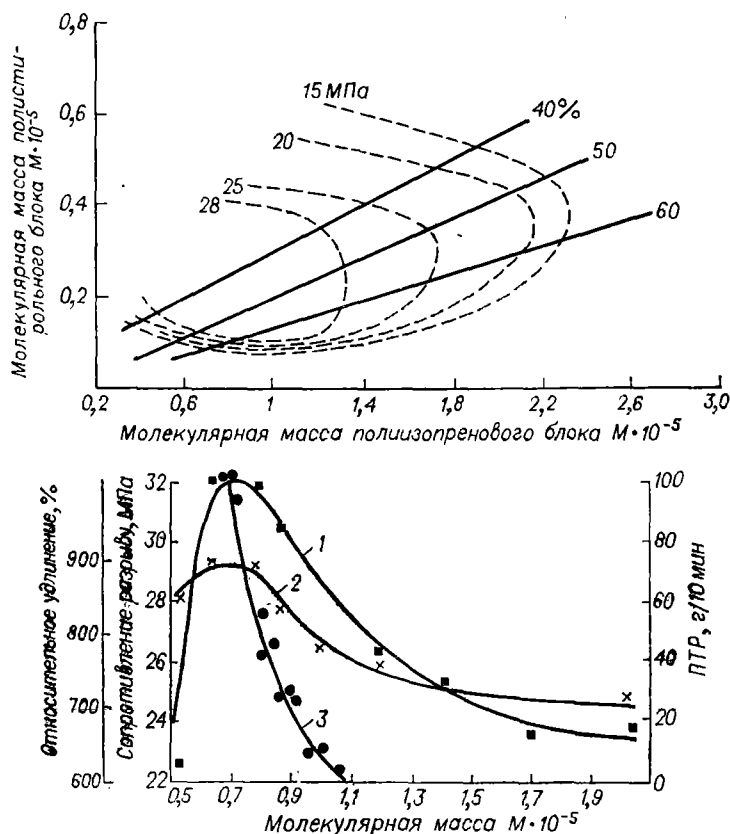


Рис. 2

Влияние молекулярной массы блоков на сопротивление разрыву (— — —) и эластичность по отскоку (—) изопрен-стирольных термоэластопластов.

Рис. 3

Зависимость свойств ДСТ-30 от молекулярной массы:

1 — сопротивление разрыву; 2 — относительное удлинение; 3 — ПТР (216 Н; 190 °С).

У изопрен-стирольных термоэластопластов наблюдается одна-осная ориентация молекулярных цепей. Увеличение сопротивления разрыву до 40,0 МПа и снижение остаточного удлинения до 3—15% может быть достигнуто для ИСТ-30 за счет предварительного выдерживания в течение 18 ч растянутым на 900% [24]. Способность к переработке методом литья под давлением при повышенной температуре, которая характеризуется показателем текучести расплава (ПТР), улучшается с понижением молекулярной массы.

Испытание на разрыв при различной температуре показало, что максимальное сопротивление разрыву у изопрен-стирольных термоэластопластов наблюдается в интервале температур 0—25°C, оно уменьшается как при снижении, так и при повышении температуры. У других типов термоэластопластов сопротивление разрыву с понижением температуры повышается (рис. 4).

Благодаря высокой температуре стеклования блоков поли- α -метилстирола термоэластопласты на основе α -метилстирола выгодно отличаются от термоэластопластов на основе стирола более широким температурным интервалом, в котором сохраняются прочность и эластические свойства материала, при этом с увеличением содержания α -метилстирола температуростойкость полимера повышается. По-видимому, это объясняется уменьшением влияния эластичной фазы на текучесть термоэластопласта в связи с понижением ее доли в полимере, а также повышением молекулярной массы поли- α -метилстирольных блоков.

Предельная температура эксплуатации ДСТ-30 и ИСТ-30 составляет 40—50°C; бутadiен- α -метилстирольные термоэластопласты сохраняют прочность при 70—80°C, при 100°C прочностные свойства уменьшаются. Бутadiен-стирол- α -метилстирольные термоэластопласты по температуростойкости, как и следовало ожидать, занимают промежуточное положение между бутadiен- α -метилстирольными и бутadiен-стирольными термоэластопластами.

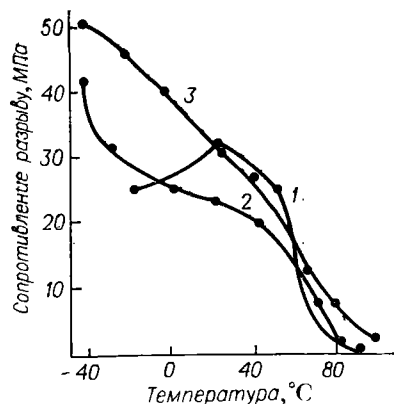


Рис. 4
Зависимость сопротивления разрыву термоэластопластов от температуры испытаний:
1 — ИСТ-30; 2 — ДСТ-30; 3 — ДМСТ-35.

Термоэластопласты уже в настоящее время нашли широкое применение в промышленности. Они используются в трех основных направлениях: 1) получение изделий непосредственно из термоэластопластов или композиций на их основе; 2) модификация пластмасс; 3) модификация битумов.

Термоэластопласты применяются для изготовления конфекционных клеев и клеев-расплавов [25]. По сравнению с резиновыми такие клеи имеют более высокие когезионную прочность, сопротивление ползучести и прочность при изгибе.

На основе термоэластопластов изготавливаются, например, липкие ленты, герметики и адгезивы [26]. Часто используемая модификация термоэластопластов может быть осуществлена двумя путями: модификацией самого полимера и созданием композиций на его основе.

Модификация ДСТ-30 с помощью окиси и двуокиси углерода позволила получить полимеры с карбоксильными и сложноэфирными группами в бутадиеновой части. При введении в модифицированный термоэластопласт окисей и гидроокисей металлов достигается увеличение тепло- и температуростойкости при сохранении вязкотекучих свойств, достаточных для осуществления экструзии материала [27]. Созданием композиций на основе термоэластопласта обычно преследуют цель снизить его стоимость, поэтому вводят такие материалы, как масла, различные смолы, мел и т. д. Однако модификация бутадиен-стирольного термоэластопласта хлоропреновыми, бутадиен-нитрильными каучуками и другими высокомолекулярными добавками позволяет улучшить их масло- и бензостойкость, адгезию и снизить температуру переработки без существенного снижения физико-механических свойств [28]. Из композиций на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов изготавливают формовые изделия, резиновую обувь, пластины, покрытия для полов, листы для печатных матриц, спортивные товары (ласты, маски, теннисные мячи), кожухи для оборудования и приборов, эластичную тару и др.

Для изготовления обуви методом литья под давлением разработана композиция на основе ДСТ-30. В этой композиции в качестве эластичной и термостойкой добавки используется ДСТ-50, в качестве мягчителя — масло МС-20, теплопроводящего и пигментирующего ингредиента — окись цинка. Такой состав обеспечивает удовлетворительные технологические и эксплуатационные свойства обуви [29].

Обувь, изготовленная с применением термоэластопластов, отличается высоким качеством благодаря упругим свойствам, хорошей износостойкости и выносливости при многократных деформациях изгиба [30]. Кроме того, высокий коэффициент поверхностного трения термоэластопластов обеспечивает безопасность при ходьбе по льду и скользкой дороге [31, 32]. Термоэластопласты используются как добавки при изготовлении шин для легковых автомобилей, а также в автомобилестроении для изготовления автодеталей и звукоизоляционных мембран [33]. Отсутствие вулканизую-

щих групп, чистота и прозрачность термоэластопластов позволяют использовать их для изготовления изделий, применяемых в пищевой и медицинской промышленности [34].

Высокие диэлектрические характеристики термоэластопластов [25, 35], особенно в области высоких частот (до 10^{10} Гц), дают возможность применять их в качестве электроизоляционного материала, перерабатывающегося в изделия методом экструзии. В этом случае для улучшения тепло- и температуростойкости при удовлетворительных диэлектрических и физико-механических свойствах необходимо в качестве наполнителя применять мелкодисперсную двуокись кремния [36].

Стойкость термоэластопластов к кислотам и щелочам, а также к абразивному износу делает целесообразным их использование в качестве материала для защиты покрытий на металлах [37].

При модификации пластмасс термоэластопласты применяются для повышения их морозостойкости и ударной вязкости. При модификации поливинилхлорида получены морозостойкие искусственные кожи [38]. Ударопрочные полипропилен и полистирол, полученные с добавками термоэластопластов, обладают повышенной морозостойкостью, ударной вязкостью, прочностью и высоким блеском [39].

Модифицированные термоэластопластами битумы применяются в качестве электроизоляционных материалов, антикоррозионных мастик и полимерно-битумных вяжущих материалов. Антикоррозионные мастики на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов имеют повышенную морозостойкость, эластичность и тугоплавкость [40]. Приготовление полимерно-битумных вяжущих материалов позволяет снизить температуру приготовления битумно-минеральных смесей, улучшить их уплотняемость при низких температурах воздуха, повысить сцепление покрытий с шинами автомобиля [32]. Разработан также состав битумных мастик, используемых для заливки швов цементно-бетонных покрытий на основе ДСТ-30.

Области применения термоэластопластов все время расширяются; α -метилстирольные термоэластопласты (ДМСТ и ДСМСТ) могут использоваться в тех же областях, где применяются бутадиен-стирольные термоэластопласты. Кроме того, благодаря ряду специфических свойств этих термоэластопластов, таких, как более высокая температуростойкость, повышенная совместимость с маслами и наполнителями, лучшая совместимость с полярными полимерами, их можно использовать для изготовления изделий, эксплуатируемых при более высоких температурах.

В 1974 г. мировое производство термоэластопластов приблизилось к 100 тыс. т [41] и продолжает возрастать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1000090, 1963.
2. Childers C. W., Kraus G. Rubb. Chem. a. Techn., 1967, v. 40, № 4, p. 1183—1196; Коротков А. А., Петров Г. Н., Ковалев Н. Ф., Сидорович Е. А. «Каучук и резина», 1967, № 12, с. 6.

- Matsuo M., Ueno T. e. a. *Polymer*, 1968, v. 9, № 8, p. 425; Marei A. I., Sidorovich E. A., Gashol'd N. S., Tolstopyatov G. M. *Rev. Gen. Caout. et Plast.*, 1972, v. 49, № 1—2, p. 73—75; Ткаченко Г. Т., Суркова Н. С., Сидорович Е. А. и др. 18-я конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, 2—6 июля, 1973. Программа-тезисы. М., «Наука», с. 123; Суркова Н. С., Ткаченко Г. Т., Сидорович Е. А. и др. *Высокомогл. соед.*, 1974, т. А16, № 6, с. 1241—1249.
- Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. Пер. с англ. под. ред. Н. С. Ениколопьяна. М., «Мир», 1971, с. 26—103.
- Hsieh H. J. *Polym. Sci.*, 1965, A-3, № 1, p. 153.
- Arnold L. *Chem. Comm.*, 1967, № 12, p. 1180.
- Шаталов В. П., Юдин В. П., Самоцветов А. Р. *Промышленность СК*, 1971, № 7, с. 16.
- Авт. свид. СССР 378093.
- Cunningham R., Treiber M. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1968, v. 12, № 1, p. 23.
- Шаталов В. П., Курчевская Н. Ю. *Высокомогл. соед.*, 1972, т. 14, № 8, с. 602.
- Fetters L. J., Morton M. *Makromolecules*, 1969, v. 2, № 5, p. 453—459; Karoly G. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, 1969, v. 10, № 2, p. 837—841.
- Wyman D. P., Song J. H. *Makromol. Chem.*, 1968, Bd. 115, S. 64.
- Worsfold D. J., Bywater S. J. *Polym. Sci.*, 1957, v. 26, p. 299—304; *Canad. J. Chem.*, 1958, v. 36, p. 1141.
- Ivin K. J., Leonard L. *Europ. Polymer. J.*, 1970, v. 6, № 2, p. 331—341.
- Авт. свид. СССР 401153, 1970; *Бюлл. изобр.*, 1974, № 35, с. 169.
- Англ. пат. 1191605, 1968; фр. пат. 1573989, 1968.
- Авт. свид. СССР 254773, 1969; *Бюлл. изобр.*, 1969, № 32.
- Англ. пат. 1025595, 1966.
- Кулиева В. Г., Несис Э. *Азерб. хим. ж.*, 1971, № 3, с. 59—66.
- Lilliox J. G. e. a. J. *Polym. Sci.*, 1968, C, № 22, p. 145.
- Авт. свид. СССР 418480, 1974; *Бюлл. изобр.*, 1974, № 9.
- Пискарева Е. П., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. *ДАН СССР*, 1968, т. 180, № 6, с. 1395—1397, 1969, т. 189, № 3, с. 571—574.
- Webereiter K., Kanig G. J. *Coll. Sci.*, 1952, v. 7, № 4, p. 569.
- Шаталов В. П., Юдин В. П., Самоцветов А. Р. «Каучук и резина», 1973, № 3, с. 10.
- Галил-Оглы Ф. А. Пути получения резин из СКИ-3 близких по свойствам резинам из НК. Международный симпозиум по изопреновому каучуку. М., 1972. Препринт.
- Лебедь Б. Е., Нефедченков В. М., Носов Р. П. «Каучук и резина», 1973, № 10, с. 3; Англ. пат. 1033115.
- Гармонов И. В., Эстрин А. С. и др. Авт. свид. СССР 328097, 1972; *Бюлл. изобр.*, 1972, № 6; Ковалев Н. Ф., Михеев А. И. «Каучук и резина», 1972, № 5, с. 5.
- Ковалев Н. Ф., Михеев А. И. Авт. свид. СССР 138655; *Бюлл. изобр.*, 1973, № 6.
- Сухарева Е. М., Михеев А. И. и др. Тезисы докладов научно-технической конференции. Кишинев, 1973, с. 103; Вейнберг И. А., Михеев А. И. и др. «Кожевенно-обувная промышленность» (в печати).
- Бобович Б. Б., Крючкова Л. В., Динзбург Б. Н. В кн.: Термозластопласты и их применение в народном хозяйстве. Тезисы докладов на ВДНХ (27.11—1.12.1973). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, с. 26—30.
- Duck E. W. J. of IRI, 1971, v. 5, № 4, p. 144—147.
- Гохман Л. М. Труды Всесоюзного дор. НИИ, 1971, вып. 50, с. 13—19.
- Промышленность СК, 1974, № 8, с. 17—20.
- Сухарева Л. В., Станслер Г. С., Кондратьев А. Н. и др. В кн.: Термозластопласты и их применение в народном хозяйстве. Тезисы докладов на ВДНХ (27.11—1.12.1973). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, с. 35—36.
- Жиленков И. В., Соколов М. И., Шаталов В. П. и др. В кн.: Механизация сельскохозяйственных производственных процессов. Воронеж, СХИ, 1971, т. 48, вып. 1, с. 83—86.

36. *Сухарева Е. М., Михеев А. И. и др.* Тезисы докладов научно-технического семинара. Ереван, 1974, с. 124.
37. *Лабутин А. Л., Куриленко С. А., Анпилова Р. А.* Промышленность СК, 1974, № 5, с. 18—20.
38. *Денисенко И. С., Ковалев Н. Ф., Мишустин И. У. и др.* Кожевеннообувная пром., 1970, № 2, с. 44—46; № 8, с. 43—47.
39. *Сибирякова Н. А. и др.* В кн.: Краткие тезисы докладов 4-й научно-технической конференции «Модификация свойств и применение полимеров в народном хозяйстве», (19—21 октября 1971 г.). Л., 1971, с. 31—33.
40. *Козловская А. А., Радушнова Т. А.* В кн.: Термозластопласты и их применение в народном хозяйстве. Тезисы докладов на ВДНХ (27.11—1.12.1973 г.), М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, с. 33—34.
41. *Ind. Gomma*, 1973, v. 17, № 7—8, p. 42—55; *Inform. Chem.*, 1974, № 333, p. 7.
42. Авт. свид. СССР 401155, 1971; Бюлл. изобр., 1974, № 35, с. 169.
43. *Cowie J. M. G., Toporowski P. M.* *Europen Pol. J.*, 1968, 4, p. 621—625.

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

До начала 1950-х гг. из этиленовых углеводородов лишь изобутилен использовался для получения каучука в виде сополимера с изопреном (бутилкаучук). Попытки получать каучукоподобные полимеры из более доступных и дешевых этиленовых углеводородов нормального строения не увенчались успехом. Такая возможность возникла после открытия Циглером катализаторов, способных полимеризовать этилен при низких температуре и давлении с образованием высокомолекулярных полимеров. Каучукоподобные сополимеры из этилена и пропилена на катализаторах Циглера были впервые получены Натта [1].

В СССР исследования с целью получения каучука сополимеризацией этиленовых углеводородов нормального строения с диеновыми углеводородами были начаты до появления в печати сведений о получении такого рода каучукоподобных полимеров [2]. Сведения о синтезе каучука из этилена и пропилена, этилена и 1-бутена появились несколько позже.

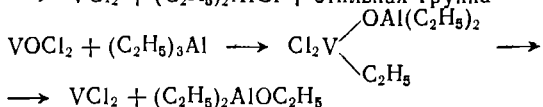
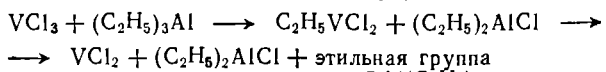
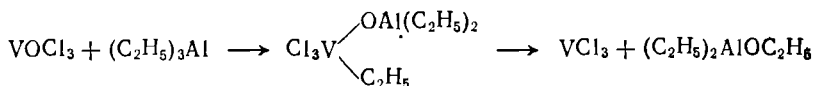
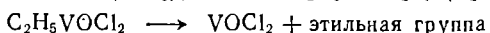
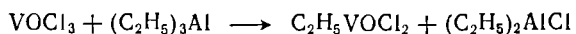
В промышленных условиях выпускаются двойные предельные сополимеры этилена и пропилена (СКЭП) и тройные — этилена, пропилена и диенового углеводорода (СКЭПТ), содержащие небольшое количество непредельных звеньев в боковой цепи. Первые из них вулканизуются при помощи перекисей, вторые — обычными методами серной вулканизации. Соплимеры на основе этилена и пропилена обладают исключительной стойкостью к окислению, высокой озоно- и теплостойкостью, а также устойчивостью к ряду агрессивных сред. Плотность их ниже плотности других каучуков (850—870 кг/м³).

Этилен-пропиленовый каучук нашел широкое применение в производстве резинотехнических изделий, кабелей, обуви, шин и других изделий. Производство его организовано в США, Японии, Италии, Нидерландах, Англии, ФРГ и Франции. Общая мощность заводов составляет около 300 тыс. т/год.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

Каталитические системы. Из большого числа каталитических систем, предложенных для сополимеризации этилена и пропилена, наибольший интерес, с целью получения каучукоподобных сополимеров, представляют катализаторы, образующиеся в результате взаимодействия растворимых в углеводородах соединений ванадия с алкилами [3] или галогеналкилами алюминия [4, 5]. При

этом один или оба компонента каталитической системы должны содержать хотя бы один атом хлора [6]. При взаимодействии аллюминийорганических соединений с соединениями ванадия последний восстанавливается до низшей валентности. Для случая восстановления хлорокиси ванадия триэтилаллюминием предложена следующая схема [7]:



Полагают, что активный катализатор состоит из комплекса $\text{V}^{3+} - \text{Al}$, который становится неактивным при восстановлении V^{3+} до V^{2+} [5, 8]. Скорость восстановления ванадия и степень дезактивации катализатора зависят от природы каталитической системы, соотношения между аллюминийорганическим соединением и соединением ванадия, концентрации соединения ванадия, температуры, а также среды, в которой образуется каталитический комплекс и проводится процесс сополимеризации. Особо резкое падение активности наблюдается в первые минуты после приготовления каталитического комплекса (катализатор стареет). Так, катализатор, приготовленный из триацетилацетоната ванадия $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и диэтилаллюминийхлорида при 25°C , уже через несколько минут после приготовления обладает низкой активностью [6]. О степени дезактивации ряда других катализаторов при хранении можно судить по данным, приведенным на рис. 1 [9].

С понижением температуры скорость дезактивации замедляется [6, 8]. При старении катализатора образуются сополимеры с более высокой характеристической вязкостью $[\eta]$, чем на свежеприготовленном. Резкое изменение $[\eta]$ сополимеров (с 1,65 до 6,7 дл/г) с увеличением продолжительности старения наблюдали при сополимеризации на системе $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при -20°C [6]. Полагают, что это может быть обусловлено уменьшением концентрации активных каталитических комплексов. Исследования, проведенные на других катализаторах, не показали столь значительного увеличения $[\eta]$ сополимеров при выдерживании каталитического комплекса. Изменение длительности старения каталитического комплекса от 2 до 60 мин при сополимеризации этилена и пропилена на системах VCl_4 (или VOCl_3) + $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ привело к изменению $[\eta]$ сополимеров с 3,5—3,9 до 5,7—5,5 дл/г, а в случае систем VCl_4 (или VOCl_3) + $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ увеличе-

ние $[\eta]$ сополимеров (от 2,8 до 4,2 дл/г) наблюдалось лишь после 2 мин выдерживания комплекса, после чего $[\eta]$ не изменялась [9]. Состав сополимера при старении катализатора либо остается постоянным [6], либо изменяется [8] в зависимости от того, содержит ли катализатор центры, активность которых по отношению к этилену и пропилену не изменяется во времени, или несколько типов активных центров, различающихся между собой как по стабильности, так и по константам сополимеризации [10]. Активность катализатора, молекулярная масса образующегося сополимера а в некоторых случаях и состав последнего зависят от соотношения между компонентами каталитической системы. Оптимальное отношение Al:V не одинаково для разных систем. При сополимеризации этилена и пропилена на системе $V(C_5H_7O_2)_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ с изменением отношения Al:V от 4 до 30 $[\eta]$ сополимера уменьшилась от 2,9 до 0,77 дл/г, что объясняют передачей цепи через алкилалюминий [6]. При использовании других катализаторов столь резкого изменения $[\eta]$ не происходит [9].

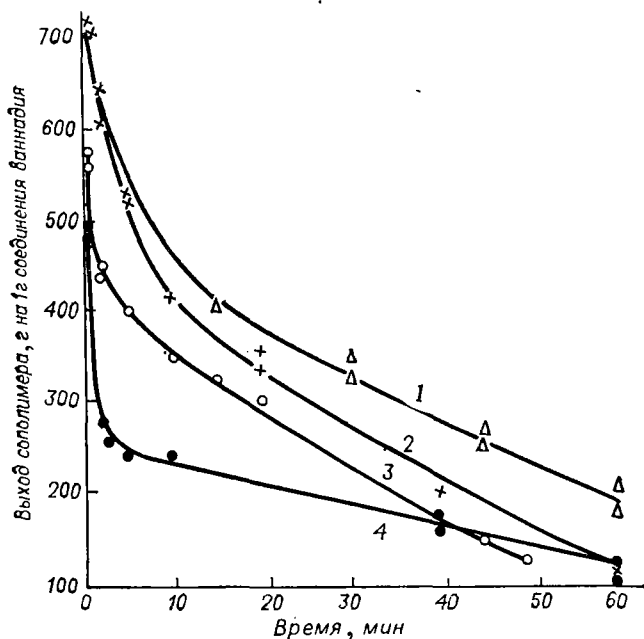


Рис. 1
Зависимость выхода сополимера от продолжительности хранения каталитических комплексов:

1 — $VOCl_3 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$; 2 — $VCl_4 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$; 3 — $VOCl_3 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$; 4 — $VCl_4 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$.

Условия приготовления катализатора. Мольное отношение Al:V=9:1; растворитель — гептан, 100 мл; среда — аргон; температура 20 °С.

Условия сополимеризации. Мольное отношение $C_3H_6 : C_2H_4 = 2$; растворитель — гептан, 500 мл; скорость пропуска газобразных мономеров 60 л/ч; температура 20 °С; давление 0,1 МПа; продолжительность сополимеризации 60 мин.

Увеличение содержания пропилена в сополимере наблюдали при повышении отношения $(C_2H_5)_2AlCl:VOCl_3$ от 0,5 до 3 [8]. Другими исследованиями было показано, что изменение отношения $Al:V$ не сказывается на составе сополимера [6, 11]. С увеличением концентрации катализатора повышается общий выход и уменьшается $[\eta]$ сополимера. Состав его не изменяется. При равномерном распределении катализатора в полимеризуемой среде и постоянной концентрации мономеров выход сополимера за определенный промежуток времени прямо пропорционален концентрации катализатора. Такую зависимость наблюдали при полимеризации в присутствии каталитических систем $V(C_5H_7O_2)_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ и $VOCl_3 + C_2H_5AlCl_2$ и в течение первой минуты на $VOCl_3 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$.

При значительном увеличении концентрации катализатора и относительно высоком использовании мономеров эффективность катализатора снижается, так как при этом повышается роль процесса его дезактивации, а при существенном увеличении вязкости среды — и роль диффузии мономеров. Уменьшение $[\eta]$ сополимеров, по мнению ряда авторов, связано главным образом с передачей цепи через металлоорганическое соединение [5, 6, 14]. С увеличением температуры сополимеризации константа реакции роста увеличивается [12]. В то же время возрастает скорость дезактивации катализатора. Поэтому изменение температуры неодинаковым образом сказывается при полимеризации на разных каталитических системах. Из рис. 2 видно, что с повышением температуры сополимеризации выход сополимера и $[\eta]$ его уменьшается; состав не изменяется [11, 13].

Кинетика сополимеризации. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию механизма и кинетики процесса сополимеризации этилена, пропилена и диеновых углеводородов [15], по этому вопросу нет единого мнения. Опубликованные

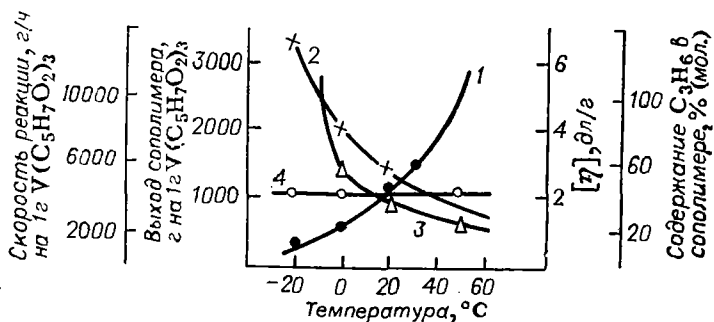


Рис. 2

Зависимость скорости реакции (1), выхода сополимера (2), характеристической вязкости (3) и количества C_3H_6 в сополимере (4) от температуры при сополимеризации в жидком пропилене.

Содержание C_2H_4 в жидкой фазе 4%; каталитическая система $V(C_5H_7O_2)_3 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$; отношение $Al:V=8:1$.

данные часто носят противоречивый характер. Как известно, при рассмотрении механизма процесса сополимеризации его условно разбивают на ряд основных стадий: образование активного центра, рост, обрыв и передача цепи.

Образование активного центра включает две основные последовательные реакции: окислительно-восстановительное взаимодействие соединения переходного металла и алюминийалкила и присоединение мономера к образованному комплексу. Так как процесс сополимеризации проводится на гомогенных или псевдогомогенных каталитических системах, а определяющим во второй реакции является взаимодействие комплекса с этиленом, скорость которого тоже достаточно велика, то можно считать, что образование активного центра протекает мгновенно [14], а их число прямо пропорционально числу молекул переходного металла [16, с. 46—68].

Рост цепи — это результат последовательных реакций присоединения сомономеров к активному центру. Считают, что скорость вхождения мономерной единицы в растущую цепь зависит как от химической природы мономера, так и от активности центра роста. Хотя возможно рассмотрение скорости роста на нескольких центрах, отличающихся по активности, а также влияния асимметрии реагирующих мономеров [17], однако для упрощения допускается, что активность центра роста не меняется во времени и зависит лишь от последнего звена. Учитывая эти допущения, стадия роста цепи при двойной сополимеризации будет включать четыре реакции, а при тройной — девять [18, с. 11—63]. Для обрыва растущей цепи наибольшее значение имеет дезактивация активного центра во времени — старение. Ряд исследователей считают, что старение — это бимолекулярный процесс, протекающий по реакции второго порядка, другие относят его к реакциям первого порядка [16, 19]. Это связано, по-видимому, с различием исследованных каталитических систем, когда кажущееся изменение порядка реакции объясняется наличием нескольких видов активных центров.

На стадии передачи растущей цепи основное значение имеют реакции передачи на специально вводимый агент, например H_2 . В зависимости от типа каталитической системы в этом случае, кроме передачи, возможна и реакция обрыва.

О передаче цепи на алюминийорганическое соединение было сказано выше.

С учетом высказанных допущений можно для двойной сополимеризации написать кинетические зависимости, отражающие связь параметров процесса со скоростью и основными характеристиками образующегося сополимера.

Для непрерывного установившегося процесса в аппарате идеального перемешивания будем иметь:

$$v = v_{C_2} + v_{C_3} = \frac{k_{11}k_{22}(r_1\alpha^2 + 2\alpha + r_2)C_3n_t}{k_{11}r_2 + k_{22}r_1\alpha} \quad (1)$$

где v — суммарная скорость полимеризации; v_{C_2} , v_{C_3} — скорости вхождения этилена и пропилена в сополимер; k_{11} , k_{22} — константы скорости гомополимеризации этилена и пропилена; r_1 , r_2 — относительные активности этилена и пропилена; n_t — концентрация активных центров в зоне реакции; C_2 , C_3 — концентрации этилена и пропилена в зоне реакции; $\alpha = C_2/C_3$.

В уравнении (1) концентрации мономеров и активных центров не являются независимыми и должны быть определены из уравнений материального баланса:

$$k_{22}r_1(q + k'\tau + k_{11}G_n\tau)C_2^2 + k_{11}(r_2q + r_2k'\tau + k_{22}G_n\tau)C_2C_3 - k_{22}r_1G_{C_2}(1 + k'\tau)C_2 - k_{11}r_2G_{C_3}(1 + k'\tau)C_3 = 0 \quad (2)$$

$$k_{11}r_2(q + k'\tau + k_{22}G_n\tau)C_3^2 + k_{22}(r_1q + r_1k'\tau + k_{11}G_n\tau)C_2C_3 - k_{11}r_2G_{C_3}(1 + k'\tau)C_3 - k_{22}r_1G_{C_2}(1 + k'\tau)C_2 = 0 \quad (3)$$

$$G_n - q(1 + k'\tau)n_t = 0 \quad (4)$$

где q — суммарная скорость подачи мономеров, растворителя и компонентов каталитического комплекса (шихты) в реактор; k^1 — константа дезактивации активного центра; τ — время пребывания реакционной смеси в реакторе; G_n — скорость подачи в реактор компонента катализатора, содержащего переходный металл; G_{C_2} , G_{C_3} — скорости подачи этилена и пропилена в реактор.

Состав сополимера определяется уравнениями:

$$\frac{m_{C_2}}{m_{C_3}} = \frac{r_1\alpha + 1}{\frac{r_2}{\alpha} + 1} \quad (5)$$

$$m_{C_2} + m_{C_3} = 1 \quad (6)$$

где m_{C_2} , m_{C_3} — мольные доли этилена и пропилена в сополимере. Средняя степень полимеризации P будет равна:

$$P = \frac{v}{n_0 + k_H n_t [H_2] + k_{Al} n_t [Al]} \quad (7)$$

где n_0 — концентрация активных центров на входе в реактор; $[H_2]$, $[Al]$ — концентрации водорода и алюминийорганического соединения в зоне реакции, которые приблизительно равны концентрациям их на входе в реактор; k_H , k_{Al} — константы скорости подачи.

Отсюда среднечисленная молекулярная масса $\bar{M}_n$:

$$\bar{M}_n = 28P(1 + 0,5m_{C_3}) \quad (8)$$

Так как при сополимеризации этилена с пропиленом константы скорости роста значительно больше, чем константы скорости обрыва, то для одного реактора идеального перемешивания, где влиянием диффузии можно пренебречь, отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ [20]. Для более детальной характеристики получающегося сополимера можно определить долю последовательности,

содержащей то или иное число звеньев этилена или пропилена [18].

Необходимым условием для решения приведенных выше уравнений является знание величин r_1 , r_2 , k_{11} , k_{22} , k^1 , k_H и k_{Al} , а также зависимости этих констант от температуры. Значения r_1 и r_2 для большинства используемых каталитических систем приводятся во многих работах [11, 21, 22]. Однако в ряде случаев они имеют заметное различие.

Для расчетов с достаточной точностью могут быть использованы значения r_1 и r_2 , приводимые в работе [23], некоторые из них для наиболее распространенных систем даны ниже:

	r_1	r_2
$VCl_4 + (C_2H_5)_2AlCl$	5,9	0,029
$VCl_4 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$	9,1	0,031
$VOCl_3 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$	20,3	0,022
$VOCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$	12,1	0,018
$VOCl_3 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$	10,1	0,025
$V(C_5H_7O_2)_3 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$	16,0	0,040

В отношении других констант скоростей пока можно говорить лишь о порядке их значений. По данным Болдуина [15]: $k_{11} \approx 10^3$ л/(моль·с); $k_{22} \approx 1$ л/(моль·с); $k^1 \approx 10^{-3}$ л/(моль·с). Близкие значения получены и другими исследователями [19], хотя в ряде работ приводятся значения констант, отличающиеся от указанных более чем на порядок [12].

Приведенные зависимости, характеризующие статику процесса, могут быть представлены в дифференциальном виде и совместно с уравнениями массо- и теплопередачи для конкретного реактора использованы при оптимизации технологического процесса и его автоматизации [24, с. 118—121].

Кинетические уравнения, описывающие процесс сополимеризации трех мономеров, могут быть составлены на основе тех же принципов [22, 25]. Достоверных значений констант для скоростей реакций при тройной сополимеризации не опубликовано. Скорость вхождения третьего мономера в цепь в значительной степени определяется его природой; так, скорость вхождения линейных диенов незначительна, в то же время для циклических она сравнима со скоростью вхождения этилена.

Большинство исследователей считают, что относительные активности этилена и пропилена в присутствии третьего мономера не меняются. Как уже отмечалось выше, в ряде случаев все же взаимодействие активного центра с диеном приводит к изменению его природы, что, естественно, изменяет скорость вхождения этилена и пропилена в полимерную цепь [19]. Степень этих изменений зависит как от концентрации диена, так и от его реакционной способности [22].

Модификация и реактивация катализатора. В процессе сополимеризации этилена и пропилена происходит, как это было ранее сказано, восстановление ванадия до двухвалентного и дезак-

тивация катализатора. С целью увеличения эффективности его действия предложен ряд веществ, модифицирующих или активирующих катализатор. При модификации катализатора электронодонорными соединениями уменьшается скорость его дезактивации, увеличивается молекулярная масса сополимера и значит увеличивается выход сополимера на 1 г катализатора [14]. Иное действие оказывают активаторы. Активаторы окисляют V^{2+} до V^{3+} , соединения которого при взаимодействии с алюминийорганическими соединениями вновь образуют комплекс, активный в процессе сополимеризации. В качестве активаторов применяют: нитраты, нитриты, поливалентные подсодержащие соединения, хиноны, трихлорид фосфора, азосоединения, сульфохлориды, ряд галогенсодержащих соединений и др. Влияние одного из таких соединений — гексахлорциклопентадиена (ГХЦ) показано на рис. 3 [26].

При наличии в системе ГХЦ катализатор оставался активным длительное время. Активирующий эффект ГХЦ проявляется как при введении его в начале процесса, так и при добавлении к практически неактивному катализатору, который после введения ГХЦ вновь становится активным. Между алюминийорганическим соединением и активатором необходимо сохранять такое соотношение, чтобы скорость восстановления V^{3+} до V^{2+} преобладала над скоростью окисления V^{2+} в V^{3+} . Реактивированный катализатор полностью теряет свою активность, если весь ванадий переходит в трехвалентное состояние, но после введения новой порции алюминийорганического соединения вновь становится активным в процессе сополимеризации. В присутствии активаторов образуются сополимеры с меньшей молекулярной массой, что, вероятно, связано с увеличением концентрации активных центров.

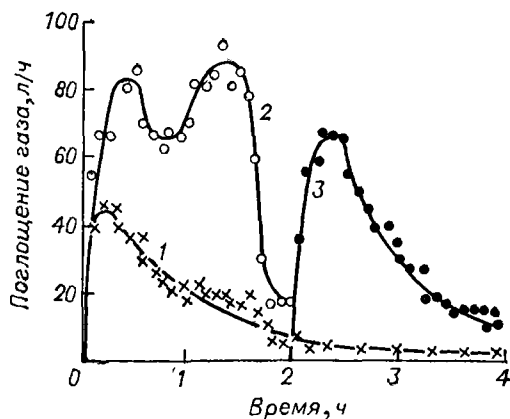
Среда для проведения сополимеризации. Сополимеризацию этилена и пропилена можно проводить в растворителях — алифатических, алициклических и ароматических углеводородах и их хлорпроизводных, а также без растворителя в среде жидкого

Рис. 3

Влияние на полимеризационную активность катализатора реактивации с помощью ГХЦ:

1 — без реактивации; 2 — ГХЦ введен перед началом сополимеризации; 3 — ГХЦ введен через 2 ч после начала сополимеризации.

Катализаторный комплекс $VOCl_3 + (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$; растворитель — 2 л гептана. из них 1,8 л вводят в реакционную систему перед началом полимеризации; 2 ммоль $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ вводят в систему предварительно, 0,5 ммоль $VOCl_3$ и 5,5 ммоль $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$, растворенные каждое в 100 мл гептана, подают в систему постепенно в течение 10 мин; 40 ммоль ГХЦ подают перед началом или спустя 2 ч после начала сополимеризации.



пропилена. В последнем случае и в хлористом метиле сополимер образуется в виде крошки (суспензионная полимеризация). Природа растворителя сказывается на структуре сополимера. Так, при сополимеризации этилена, пропилена и дициклопентадиена (ДЦП) в растворе бензола или толуола образуются полимеры с более низкой $[\eta]$ [27, 28] и с меньшим содержанием нерастворимой формы [29], количество отложений сополимера в реакторе также меньше [27], чем в том случае, когда в качестве растворителя применяются алифатические углеводороды. При синтезе двойных сополимеров этилена и пропилена в среде ароматических углеводородов возможно протекание процесса алкилирования растворителя мономерами, что не имеет места в присутствии даже небольших количеств ДЦП.

Влияние примесей. Каталитические системы Циглера — Натта весьма чувствительны к ряду примесей, содержащихся в мономере и растворителе. Наличие их приводит к уменьшению эффективности катализатора и к снижению молекулярной массы сополимера. Влияние некоторых из них показано в табл. 1 [30]. Значительное количество воды, аллена и метилацетилена в мономере и воды в растворителе не только снижают эффективность катализатора, но и способствуют образованию низкомолекулярных сополимеров, растворимых в ацетоне [31, 32]. Образование низкомолекулярных сополимеров в присутствии воды, по-видимому, связано с одновременным протеканием двух процессов: по координационному механизму — с образованием высокомолекулярных сополимеров и катионному — с образованием низкомолекулярных продуктов. Так как в мономере и растворителе содержится ряд

Таблица 1

Влияние примесей на процесс сополимеризации этилена и пропилена *

Примесь	Содержание примеси, млн ⁻¹			Примесь	Содержание примеси, млн ⁻¹		
	Выход сополимера, г на 1 г $V(C_5H_7O_2)_3$	Молекулярная масса сополимера $M \cdot 10^{-5}$			Выход сополимера, г на 1 г $V(C_5H_7O_2)_3$	Молекулярная масса сополимера $M \cdot 10^{-5}$	
Вода	0	3900	3,43	Смесь аллена и метилацетилена	0	3000	3,42
	5,1	2900	3,43		4	1600	1,942
	20	2200	2,57		16	1000	1,12
	35	1000	1,60		48	500	0,64
Кислород	0	4200	3,31	Двуокись углерода	0	3000	3,43
	6,7	4150	3,31		0,0008 **	2500	2,57
	24,3	3900	2,57		0,008	1600	1,74
	36,4	1300	1,445		0,11	1400	0,73
	40,5	700	0,947		2,0	450	0,437

* Каталитическая система $V(C_5H_7O_2)_3 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$; концентрация $V(C_5H_7O_2)_3$ 0,02 г/л;

Мольное отношение $Al : V = 3 : 1$; содержание C_2H_4 в жидкой фазе 4% (мол.); количество C_3H_6 5 л; температура 0 °C.

** Здесь и ниже содержание двуокиси углерода в % (об.).

примесей, то количество каждой из них не должно превышать одной или нескольких десятитысячных долей процента.

Мономеры для получения тройных сополимеров. Углеводороды как мономеры для получения тройных сополимеров должны быть доступны, обладать высокой активностью в процессе сополимеризации (или должны легко регенерироваться). Необходимо, чтобы мономерные звенья были равномерно распределены в полимерной цепи. Соплимер должен вулканизоваться с достаточно высокой скоростью.

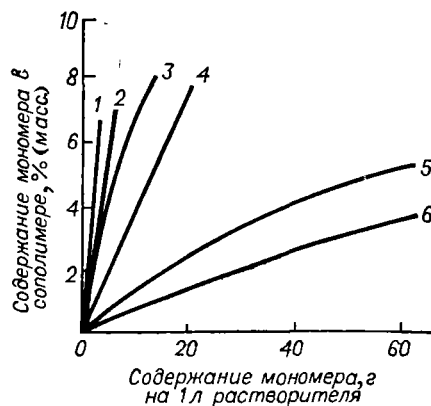
В качестве третьего мономера для сополимеризации с этиленом и пропиленом исследовались алифатические, моноциклические, алкенилзамещенные моноциклические, бициклические с конденсированными кольцами, мостичные бициклические и трициклические соединения. В промышленных условиях применяют дициклопентадиен (ДЦП), 1,4-гексадиен (1,4-ГД) и 2-этилиден-5-норборнен (ЭНБ). Наиболее доступные диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей (1,3-бутадиен; 2-метил-1,3-бутадиен; 1,3-пентадиен) образуют прочные комплексы с катализатором и мало активны в процессе сополимеризации с этиленом и пропиленом. Активность алифатических диеновых углеводородов тем выше, чем больше двойные связи отстоят друг от друга.

Производные норборнена и норборнадиена легче всего вводить в тройной сополимер. Представление о реакционной способности ряда диеновых углеводородов при синтезе тройных сополимеров дает рис. 4 [33]. При введении в полимеризуемую смесь диенового углеводорода эффективность катализатора снижается, что, по-видимому, обусловлено образованием менее активного каталитического комплекса между компонентами каталитической системы и диеновым углеводородом. Степень снижения эффективности катализатора зависит от активности диенового углеводорода в процессе сополимеризации с этиленом и пропиленом и его концентрации. В случае диенов, обладающих высокой реакционной способностью, например ЭНБ, при получении сополимеров

Рис. 4

Зависимость содержания третьего мономера в сополимере от его концентрации в растворе:

1—этилиденнорборнен; 2—дициклопентадиен; 3—метилтетрагидроинден; 4—1,4-гексадиен; 5—циклооктадиен; 6—винилциклогексен.



обычно принятый пределностью около 1,0—1,5% (мол.) снижения выхода не наблюдается. С увеличением содержания ЭНБ в полимеризуемой среде, а также в случае менее реакционноспособных диенов выход сополимера заметно снижается.

Двойная связь диенового звена растущей молекулярной цепи не остается инертной в процессе сополимеризации, а принимает участие во вторичных реакциях, протекающих под влиянием компонентов каталитической системы. В случае 1,5-циклооктадиена в качестве третьего мономера это приводит к образованию разветвленных, а в случае ДЦП — разветвленных и сшитых сополимеров [34, 35]. При сополимеризации этилена и 1,5-гексадиена, этилена, пропилена и 1,5-гексадиена или его алкилпроизводных, а также 1,4-ГД наряду с образованием звеньев, содержащих непредельные связи в боковой цепи, возможна и другая реакция, в результате которой образуются звенья, содержащие предельные циклы [36]. С ЭНБ в качестве третьего мономера вторичные процессы протекают в значительно меньшей степени, чем с ДЦП [37].

Регулирование молекулярной массы сополимеров. Регулирование молекулярной массы сополимеров можно осуществлять введением специальных добавок, таких, как водород [38], органические соединения цинка [39], галогенпроизводные углеводородов с подвижным атомом углерода [40], электронодонорные соединения и др.

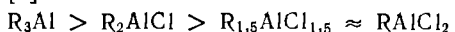
В случае применения активаторов молекулярная масса сополимеров изменяется в зависимости от количества активатора [26]. Регулировать молекулярную массу сополимера можно, применяя в качестве сокатализатора смесь моно- и дихлоридов алюминия в разных соотношениях или смесь ароматических и алифатических углеводородов в качестве растворителя [27], а также изменяя концентрацию катализатора [41].

Влияние водорода сказывается не только на молекулярной массе, но и на составе сополимера [30]. Это можно объяснить тем, что при обрыве растущей полимерной цепи водородом образуется алкилалюминийгидрид [42], который в сочетании с соединением ванадия образует каталитический комплекс с другими константами сополимеризации, чем исходные компоненты каталитической системы [43]. Молекулярная масса сополимера понижается в зависимости от корня квадратного от парциального давления водорода [42]. Водород мало снижает эффективность катализатора [37] и не вызывает затруднений при регенерации растворителя и мономеров.

ММР сополимеров зависит от природы каталитической системы, растворителя, температуры полимеризации, концентрации катализатора, регулятора молекулярной массы и др. Сополимеры со сравнительно узким ММР можно получить на гомогенных катализаторах. На катализаторах, содержащих два или несколько активных центров с разной продолжительностью жизни или разной активностью, образуются сополимеры с более широким или

бимодальным ММР [10]. При сополимеризации этилена, пропилена и ДЦП на одной и той же каталитической системе в растворе гептана был получен полимер с бимодальным ММР, чего не наблюдалось при проведении процесса в бензоле [28]. При повышении температуры полимеризации, концентрации катализатора и водорода увеличивается отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ [37, 44]. Влияние регулятора по-разному сказывается на изменении ММР при полимеризации на разных катализаторах и зависит от механизма, по которому происходит реакция ограничения молекулярной цепи [45].

Кристалличность сополимеров. Кристалличность сополимеров, образующихся в присутствии ванадиевых катализаторов, растворимых в углеводородах, обусловлена наличием блоков, содержащих не менее 12—16 метиленовых звеньев [46, 47]. Кристалличность возрастает с увеличением содержания звеньев этилена в сополимере, а в случае разных каталитических систем — и с увеличением произведения относительных активностей этилена и пропилена $r_1 r_2$ [42]. По влиянию на степень кристалличности алюминиорганические соединения могут быть расположены в следующий ряд [5]:



На каталитических системах, содержащих $VOCl_3$, образуются сополимеры с большей кристалличностью, чем на системах с VCl_4 .

Композиционная неоднородность сополимеров. Сополимеры однородные по составу образуются на гомогенных катализаторах, таких, как $(C_6H_5)_2VCl_2 + R_2AlCl$; $V(C_5H_7O_2)_3 + R_2AlCl$ [17]. На гетерогенных катализаторах образуются сополимеры неоднородные по составу. К типичным гетерогенным катализаторам относятся системы на основе $TiCl_3$ и VCl_3 . Гетерогенные катализаторы могут образоваться и в случае, когда отдельные компоненты каталитической системы растворяются в полимеризационной среде, но при их взаимодействии образуются или нерастворимые продукты, входящие в состав катализатора, или несколько активных центров, различающихся между собой по активности к этилену и пропилену. Возрастание композиционной неоднородности наблюдали при повышении температуры полимеризации [44]. Это возможно и при регулировании молекулярной массы сополимера водородом, когда в результате передачи цепи образуется новая каталитическая система с другими константами сополимеризации для этилена и пропилена, чем у исходной. Степень однородности сополимеров по составу зависит также и от диффузионных процессов в полимеризуемой среде.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Ранее было показано, что этилен и пропилен значительно отличаются по относительным активностям, а следовательно, и соотношение мономеров в сополимере будет резко отличаться от

их соотношения в зоне реакции. Поэтому для получения каучуков заданного состава необходимо обеспечить постоянство концентрации сомономеров во времени по всему объему реакционной зоны. В связи с этим при разработке технологии процесса получения этилен-пропиленовых каучуков предпочтение отдается реакторам идеального перемешивания. Кроме того, аппаратное оформление этого процесса в значительной мере осложняется необходимостью отвода большого количества теплоты реакции сополимеризации. Эти проблемы решаются различными путями, поэтому технологические процессы можно разделить на три основные группы.

К первой группе относятся процессы, где отвод тепла происходит за счет испарения части реакционной массы. Ко второй — процессы с отводом тепла через теплопередающие поверхности реактора. К третьей — процессы, в которых выделяющееся тепло аккумулируется потоком вещества, вводимого в зону реакции, за счет повышения его температуры, а в некоторых случаях за счет изменения агрегатного состояния. Приведенная классификация технологических процессов носит условный характер, так как в реальных условиях имеет место совмещение перечисленных способов отвода тепла.

Кроме того, все существующие в настоящее время промышленные процессы получения этилен-пропиленовых каучуков могут быть разбиты на два типа в зависимости от того, в каком состоянии получается полимер на стадии полимеризации — в виде раствора или суспензии.

Характерным примером оформления технологического процесса получения этилен-пропиленовых каучуков в виде раствора в инертном растворителе с отводом тепла реакции за счет испарения мономеров и растворителя непосредственно из зоны реакции является процесс с циркуляцией газовой фазы в замкнутом контуре (рис. 5) [48].

Реакция сополимеризации проводится в реакторе 1, частично заполненном реакционной массой. Температура полимеризации обычно 20—40°C, давление 0,3—0,6 МПа. В реактор поступает растворитель, мономеры, компоненты каталитического комплекса, а также циркулирующая газожидкостная смесь. Газовая фаза, содержащая этилен, пропилен, регулятор молекулярной массы и растворитель в количествах, определяемых динамическим равновесием между газом и жидкостью в реакторе, непрерывно выводится из аппарата и подается в конденсатор 2, где происходит ее охлаждение и частичная конденсация. Раствор полимера из реактора поступает в смеситель 3 для разрушения каталитического комплекса и смешения с водой. Иногда этой операции предшествует отдувка незаполимеризовавшегося этилена за счет снижения давления. Из смесителя 3 эмульсия раствор полимера — вода переводится в отстойник 4 для разделения водного и углеводородного слоев. Водный слой, содержащий продукты разрушения катализатора, подается на очистку, а частично после смешения со све-

жей водой возвращается в смеситель. Отмытый раствор полимера поступает в дегазатор 5, в котором растворитель и оставшиеся мономеры отгоняются острым паром. Для предотвращения слипания крошки в дегазатор вводят антиагломератор. Пульпа каучука поступает на вибросито 6, после чего каучук подается на отжимную и сушильную машины 7. Парогазовая смесь из дегазатора поступает в колонну 8, откуда мономеры через осушитель 10 возвращаются в реактор, а растворитель, пройдя азеотропную и адсорбционную осушку, поступает в реактор.

Стадии отмывки, выделения, сушки каучука и регенерации растворителя и мономеров выполнены аналогичным образом и в других технологических процессах. Имеющиеся незначительные отличия ясны из приводимых технологических схем и не нуждаются в разъяснении.

Достоинством описанного процесса является простота аппаратурного оформления и легкость регулирования соотношения мономеров в реакционной массе. К недостаткам этого процесса следует отнести ограниченную возможность получения высоковязких растворов на стадии полимеризации, что связано с малой скоростью диффузии мономеров в таких растворах. Обычно концентрация полимера составляет 6—10%. Кроме того, недостаток

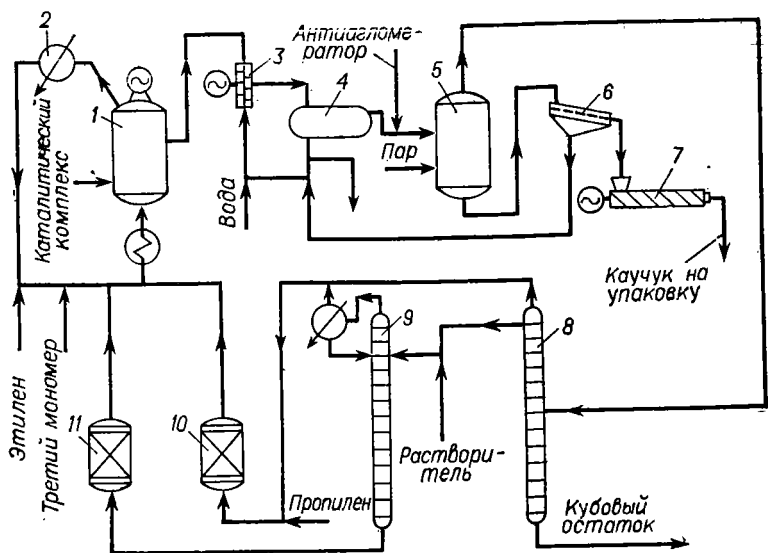


Рис. 5
Технологическая схема получения этилен-пропиленового каучука в инертном растворителе с циркуляцией газовой фазы:
1—реактор; 2—конденсатор; 3—смеситель; 4—отстойник; 5—дегазатор; 6—вибросито; 7—сушильно-отжимная машина; 8—ректификационная колонна; 9—колонна азеотропной осушки; 10, 11—адсорбционные сушилки.

этого процесса — сравнительно большие расходы катализатора и энергии.

На рис. 6 представлена схема суспензионного процесса получения этилен-пропиленовых каучуков в среде жидкого пропилена, в котором основное количество тепла также отводится за счет испарения части реакционной массы, в данном случае пропилена [49].

Сополимеризация проводится в реакторе 14 при температуре $-20^{\circ} \div +20^{\circ}\text{C}$ и давлении, определяемом концентрацией мономеров в зоне реакции и температурой. В реактор вводят компоненты каталитического комплекса, этилен, пропилен и третий мономер. Газовая фаза, состоящая в основном из пропилена (около 80%), этилена и водорода, забирается компрессором 15, сжимается и подается в конденсатор 16. Суспензия каучука в пропилене непрерывно выводится на дальнейшие стадии переработки.

Основным преимуществом этого процесса, кроме указанных при описании процесса в среде инертного растворителя, является низкая вязкость реакционной массы, что позволяет получать суспензии с концентрацией 25—35%, а значит, и снизить затраты энергии на стадиях выделения и регенерации. Для этого про-

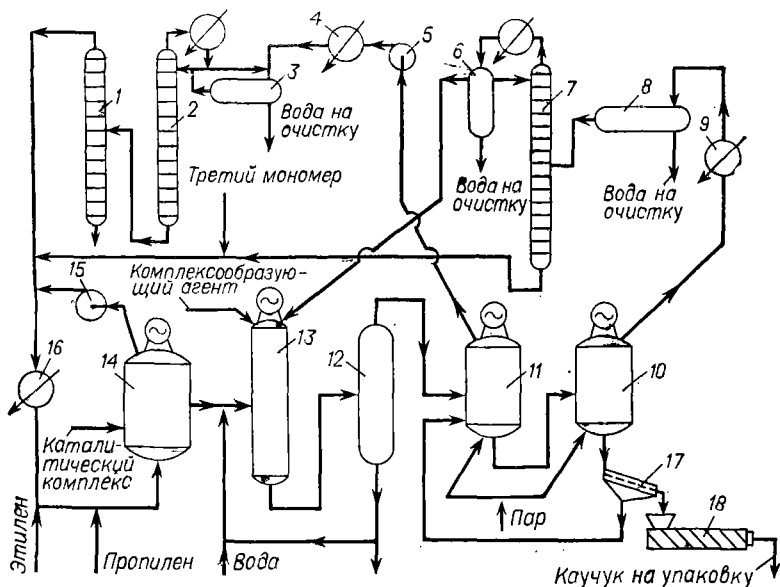


Рис. 6

Технологическая схема суспензионного процесса получения этилен-пропиленового каучука в среде пропилена:

1, 2, 7 — ректификационные колонны; 3, 6, 8 — разделители; 4, 9, 16 — конденсаторы; 5, 15 — компрессоры; 10, 11 — дегазаторы; 12 — отстойник; 13 — отмывная колонна; 14 — реактор; 17 — вибросито; 18 — сушильно-отжимная машина.

цесса также характерен пониженный расход катализатора, особенно при получении двойных каучуков с высокой молекулярной массой. Основной недостаток этого процесса — неравномерность распределения по составу полимерных молекул и их разветвленность [15]. Это объясняется различием между концентрацией мономеров в реакционной массе и концентрацией их непосредственно у активного центра. Другой недостаток этого способа — трудность регулирования ММР и молекулярной массы водородом, а также пониженная конверсия диена при получении тройных каучуков.

На рис. 7 приведена схема процесса получения этилен-пропиленовых каучуков в среде инертного растворителя с отводом основной части тепла через теплопередающую поверхность [50]. По этому способу процесс сополимеризации проводится в нескольких последовательных реакторах 1—4, в которые через смесители 5—8 подаются мономеры и компоненты каталитического комплекса. Использование нескольких последовательных реакторов позволяет сочетать преимущества аппаратов идеального перемешивания и идеального вытеснения. Кроме того, создается возможность регулирования ММР и рационального использования реактивности [51]. Температура полимеризации 20—50°C, давление 1—2 МПа.

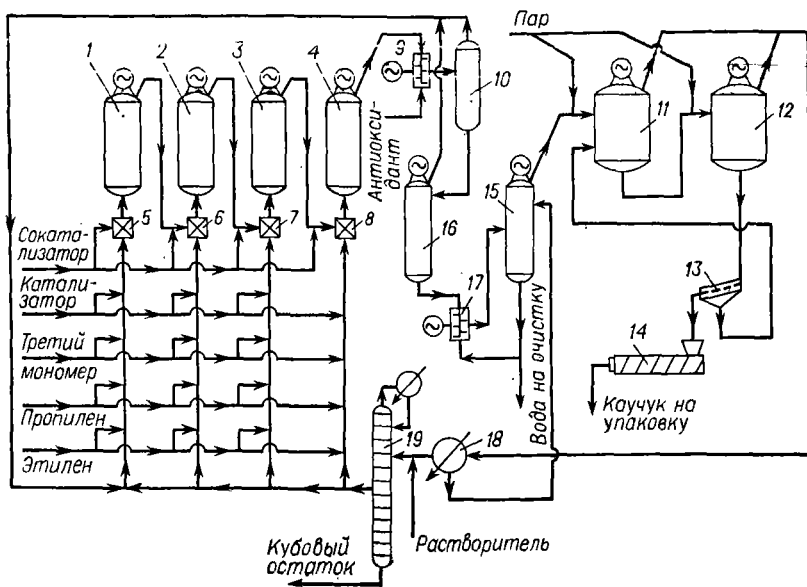


Рис. 7

Технологическая схема получения этилен-пропиленового каучука в батарее последовательных реакторов:

1—4—реакторы; 5—8, 9, 17—смесители; 10, 16—дросселирующие клапаны; 11, 12—дегазаторы; 13—вибрационная машина; 14—сушильно-отжимная машина; 15—отмывная колонна; 18—конденсатор; 19—ректификационная колонна.

Так как при этом способе большая часть тепла отводится через теплопередающие поверхности реактора, то выбор оптимальных конструктивных их характеристик оказывает значительное влияние на экономическую эффективность всего процесса. Увеличение теплосъема с реактора достигается различными приемами; наиболее рациональный путь повышения теплоотвода — использование кипящего хладагента и скребковых перемешивающих устройств.

Минимальное число таких реакторов n_a и их оптимальные конструктивные характеристики могут быть определены из уравнения теплового баланса:

$$n_a = \frac{g \Delta H - 100gc \Delta t/a}{K\pi D^2 l \Delta t_1 - N} \quad (9)$$

где g — производительность реактора; ΔH — теплота реакции; c — теплоемкость; Δt — разность температур шихты и зоны реакции; a — концентрация раствора; K — коэффициент теплопередачи; D — диаметр реактора; $l = L/D$, L — высота реактора; Δt_1 — разность температур хладагента и зоны реакции; N — мощность, потребляемая мешалкой.

Показано [52], что коэффициент теплоотдачи от раствора к стенке для скребковых мешалок равен:

$$\alpha_n = 0,4 (c\rho\lambda_2 n B)^{0,5} \quad (10)$$

где ρ — плотность раствора; λ_2 — коэффициент теплопроводности; n — частота вращения мешалки; B — число скребков.

Мощность, потребляемую мешалкой, определяют по формуле:

$$N = 1,22 K_N \rho n^3 D^5 l \quad (11)$$

$$K_N = 10^{2,8-5,1 \lg \lg Re_n} \quad (12)$$

где K_N — критерий мощности.

Уравнения (10), (12) справедливы лишь в случае, если центробежный критерий Рейнольдса Re_n более 250.

Наименьшее значение n_a в уравнении (9) соответствует максимуму знаменателя. Хотя с увеличением диаметра реактора максимальное значение знаменателя достигается при меньшем числе оборотов мешалки (n), однако экономически нецелесообразно использовать реакторы большого диаметра из-за резкого возрастания потребляемой мощности, что следует из уравнения (11).

При решении задачи выбора оптимальных конструктивных характеристик аппаратов необходимо еще учесть расход компонентов каталитического комплекса, мономеров и качество получаемого каучука. Поэтому уравнения (9) — (12) должны решаться совместно с уравнением, определяющим среднюю продолжительность пребывания полимеризуемой смеси в системе последовательных реакторов:

$$\tau_{\min} \leq \tau_{\text{ср}} \leq \tau_{\max} \quad (13)$$

где $\tau_{\min} = \frac{\pi D^3 l a \rho}{400g}$, $\tau_{\max} = \frac{\pi D^3 l a \rho n_a}{400g} \left(1 + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{n_a}\right)$.

В свою очередь значения $\tau_{\text{мин}}$ и $\tau_{\text{макс}}$ могут быть определены из кинетических закономерностей при конкретных условиях сополимеризации и исходя из экономики процесса.

К недостаткам этого процесса следует отнести необходимость установки 4—5 реакторов для обеспечения высокой производительности (4—5 т/ч), однако при сочетании различных методов отвода тепла можно ограничиться двумя аппаратами.

Примером технологического процесса, в котором тепло реакции отводится лишь за счет охлаждения потоков, подаваемых в реактор, является так называемый процесс полимеризации в «адиабатическом реакторе» [53]. Из уравнения теплового баланса для такого реактора следует, что:

$$\Delta t = \frac{(g \Delta H + Q_m - Q_{\text{ст}}) a}{100gc}$$

где Δt — разность между температурой в реакторе и температурой подаваемых потоков; Q_m , $Q_{\text{ст}}$ — теплота, выделяемая перемешивающим устройством и отводимая через стенку реактора. Если допустить, что $Q_m \approx Q_{\text{ст}}$, то будем иметь $\Delta t > 13,5$ a.

Преимуществом этого процесса является простота аппаратного оформления и регулирования процесса сополимеризации. Существенный недостаток — низкая концентрация полимера в растворе (5—6%) и в связи с этим большой расход энергии на выделение каучука и регенерацию растворителя. Поэтому в промышленности целесообразно использовать дополнительный отвод тепла либо за счет промежуточного охлаждения полимеризата [54], либо за счет использования растворителя с высокой температурой замерзания [55].

СВОЙСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Свойства двойных сополимеров зависят от содержания в них звеньев этилена и пропилена, их распределения в молекулярной цепи, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, кристалличности и композиционной неоднородности, а тройных сополимеров — также и от природы третьего сомономер, содержания непредельных звеньев, равномерности их распределения и разветвленности молекулярной цепи.

Двойные сополимеры (СКЭП) со средней молекулярной массой не пластицируются при 60—100 °С, и их пласто-эластические и технологические свойства определяются в основном молекулярной массой и ММР. При одной и той же молекулярной массе с увеличением коэффициента полидисперсности, а также композиционной неоднородности улучшаются технологические свойства сополимеров в тех операциях, где используются сдвиговые усилия, например улучшается способность к переработке на вальцах и шприцеванию [56, 57]. Из пласто-эластических показателей наиболее чувствительна к ММР вязкость по Муни. Однако вязкость

по Муни, измеренная в стандартных условиях, не является достаточным критерием технологических свойств СКЭП, так как при одной и той же вязкости по Муни сополимеры с разным коэффициентом полидисперсности значительно различаются между собой по молекулярной массе. Например, при вязкости по Муни около 50 и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ $[\eta] = 1,7$ дл/г, а при $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 8,4$ $[\eta] = 2,57$ дл/г [57]. Поэтому при одинаковой вязкости по Муни с расширением ММР и соответственно повышением молекулярной массы сополимера снижается его пластичность, возрастает жесткость и эластическая восстанавливаемость, что обуславливает увеличение усадки и некоторое ухудшение вальцуемости резиновых смесей.

В связи с этим для суждения о поведении сополимера при обработке необходимо определять его молекулярную массу и ММР. О ММР можно судить по соотношению между вязкостью по Муни и жесткостью, поскольку с уменьшением коэффициента полидисперсности жесткость сополимеров увеличивается. Тройные сополимеры (СКЭПТ), будучи разветвленными, значительно лучше двойных обрабатываются на вальцах при 50—60 °С, каландруются и шприцуются.

Физико-механические свойства вулканизатов в большой мере зависят от соотношения звеньев этилена и пропилена в сополимере. Вулканизаты сополимеров, содержащих 73% и больше звеньев этилена, полученных при полимеризации на каталитической системе $VCl_4 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$, имеют высокое остаточное удлинение, что можно объяснить наличием в молекулярной цепи сравнительно длинных последовательностей звеньев этилена, ухудшающих релаксационные свойства сополимеров. Блоки с длинными последовательностями звеньев этилена, способные кристаллизоваться, действуют как узлы поперечных физических связей и таким образом, по-видимому, оказывают влияние на подвижность молекул в соседней аморфной фазе [46]. Наличие микрокристаллической фазы в сополимерах увеличивает сопротивление разрыву невулканизованных резиновых смесей.

Высокими физико-механическими свойствами обладают вулканизаты сополимеров, содержащих 60—70% (мол.) этилена. При дальнейшем увеличении содержания пропилена в сополимерах сопротивление разрыву и эластичность их вулканизатов уменьшается.

С увеличением молекулярной массы сополимеров повышаются прочность, эластичность и морозостойкость их вулканизатов. При молекулярной массе примерно 10^5 ширина ММР не влияет на эти свойства. При повышении молекулярной массы степень возрастания сопротивления разрыву и эластичности вулканизатов сополимеров с разными значениями коэффициента полидисперсности не одинакова (рис. 8) [58]. Аналогичным образом изменяется морозостойкость вулканизатов.

Наибольшей скоростью вулканизации обладают резиновые смеси на основе тройных сополимеров с ЭНБ, наименьшей — с ДЦП. Сополимеры с 1,4-ГД занимают среднее положение. Третий

мономер практически не оказывает влияния на сопротивление вулканизатов разрыву и раздиру [59]. Вулканизаты сополимеров с ДЦП характеризуются большими теплообразованием и накоплением остаточной деформации по сравнению с вулканизатами сополимеров с ЭНБ и 1,4-ГД (табл. 2) [60, 61].

С увеличением молекулярной массы тройных сополимеров возрастает степень вулканизации, напряжение при удлинении 300%, сопротивление разрыву, эластичность по отскоку, износостойкость и снижается теплообразование и накопление остаточной деформации вулканизатов. С повышением неопределенности сополимеров с близкой вязкостью по Муни возрастает их жесткость и восстанавливаемость, снижается характеристическая вязкость и пластичность; вальцуемость при этом улучшается. Вулканизаты сополимеров с большей неопределенностью имеют более низкие коэффициент теплового старения, морозостойкость и износостойкость (см. табл. 2) [60, 61].

Каучуки СКЭП и СКЭПТ способны смешиваться с большим количеством наполнителей. Вулканизаты СКЭП, наполненные 100% масла ВА-8 и СКЭПТ, содержащие 50% нефтяного масла ПН-24, обладают удовлетворительными свойствами (сопротивление разрыву 19—21 МПа). Соплимеры с высокой степенью разветвленности (например, сополимер с ДЦП) или с повышенным содержанием высокоэффективного диенового мономера (например, с ЭНБ) при введении их в совмещенные смеси из НК и БСК обеспечивают хорошую защиту от озона и удовлетворительную адгезию вулканизатов [56].

Основные недостатки этилен-пропиленового каучука — плохая адгезия, клейкость и совместимость с каучуками, имеющими высокую неопределенность. В связи с этим проводились исследования с целью модификации свойств каучука на стадии синтеза или при переработке каучука, путем прививки других мономеров.

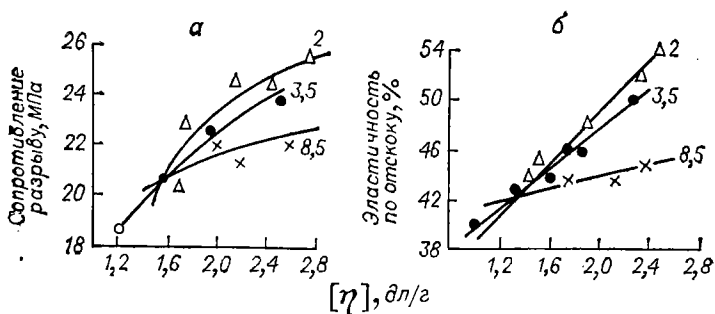


Рис. 8

Зависимость сопротивления разрыву (а) и эластичности по отскоку (б) вулканизатов от характеристической вязкости сополимеров СКЭП с разными значениями $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (цифры у кривых).

Основные свойства вулканизатов тройных сополимеров этилена и пропилена

Показатель	Тройной сополимер этилена и пропилена с третьим мономером									Двойной сополимер этилена и пропилена	
	ЭНБ					1,4-ГД		ДЦПД			
Свойства каучуков											
Вязкость по Муни при 100 °С	19	46	46	46	160	20	38	54	46	54	46
Непределельность, % (мол.)	1,5	1,03	1,5	2,6	1,58	1,95	1,35	1,5	1,85	1,88	—
Характеристическая вязкость [η], дл/г	1,18	1,6	1,53	1,24	2,8	1,0	1,4	1,65	1,30	1,40	1,65
Жесткость, Н	2,7	5,1	6,25	8,5	30	—	—	10,9	10,2	13,0	3,5
Восстанавливаемость, мм	—	1,3	1,5	2,9	4,0	—	—	2,15	3,7	3,7	0,5
Режим вулканизации											
Температура, °С	143	143	143	134	143	150	150	150	150	150	150
Продолжительность, мин	20	30	15	15	7	15	15	15	30	30	60
Свойства вулканизатов *)											
Напряжение при удлинении 300%, МПа	15,0	16,6	16,7	16,6	19,0	13,0	13,8	19,4	13,6	17,4	15,1
Сопротивление разрыву, МПа	21,0	23,0	23,2	22,4	30,8	20,3	22,4	23,7	24,4	23,6	6,2
Относительное удлинение, %	400	400	405	400	450	460	495	380	490	400	450
Остаточное удлинение, %	20	18	20	20	19	28	23	12	24	17	10
Остаточная деформация (после сжатия на 20% в течение 24 ч при 100 °С), %	62	41	37	—	52	72	66	56	70	74	30
Сопротивление раздиру, кН/м	44	49	47	48	47	—	—	—	42	—	46
Эластичность по отскоку, %											
при 20 °С	42	46	45	46	54	41	46	50	47	48	49
при 100 °С	50	51	52	54	64	48	56	57	52	52	58
Истираемость на приборе Шоппера, мм²	38	27	29	32	24	21	15	13	26	25	25
Теплообразование по Гудричу											
температура внутри образца, °С	—	—	—	—	—	87	84	75	—	89	—
остаточная деформация, %	—	—	—	—	—	1,63	1,03	0,70	—	2,08	—
Коэффициент морозостойкости при —35 °С	0,59	0,60	0,58	0,42	0,60	—	—	—	0,56	—	0,64
Коэффициент сопротивления тепловому старению (через 72 ч при 150 °С)											
по сопротивлению разрыву	—	0,82	0,84	0,68	—	0,91	0,93	0,87	0,72	0,79	0,46
по относительному удлинению	—	0,39	0,32	0,15	—	0,35	0,37	0,42	0,27	0,23	0,88

* Сажа NAF, 50 г на 100 г каучука.

Получены сополимеры, содержащие галогены, карбоксильные, гидроксильные и другие группы. Однако не удалось синтезировать сополимер на основе этилена и пропилена, который мог бы стать каучуком общего назначения.

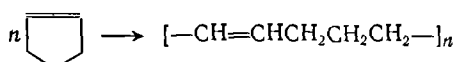
ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G. *Rubb. Plast. Age*, 1957, v. 38, № 6, p. 495—501.
2. Лившиц И. А., Рейх В. Н., Рязанцев К. П. и др. «Каучук и резина», 1960, № 11, с. 1—5.
3. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A., *e. a.* *Chim. e. Ind.*, 1957, v. 39, № 9, p. 733—743.
4. Лившиц И. А., Неруш К. У., Шлифер Д. И. и др. Отчет ВНИИСК, 1959—1960 гг.
5. Junghanns E., Gumboldt A., Bier G. *Makromol. Chem.*, 1962, Bd. 58, S. 18—42.
6. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A. *e. a.* *J. Polymer Sci.*, 1961, v. 51, p. 411—427.
7. Петров Г. Н., Коротков А. А. *ДАН СССР*, 1961, т. 141, № 3, с. 632—635.
8. Облуд Ю., Ухнят М., Новаковска М. *Высокомол. соед.*, 1965, т. 7, № 5, с. 939—944.
9. Лившиц И. А., Афанасьев И. Д., Ковалева Г. А. Отчет ВНИИСК, 1970.
10. Мешкова И. Н., Дубникова И. Л., Визен Е. И. и др. *Высокомол. соед.*, 1969, т. Б11, № 7, с. 486—489.
11. Сеидов Н. М., Абасов А. И. *Азерб. хим. ж.*, 1965, № 6, с. 54—59.
12. Пebaлк В. В., Гербич В. И., Лисицын Д. М. и др. *Высокомол. соед.*, 1973, т. А15, № 3, с. 570—574.
13. Сеидов Н. М., Далин М. А., Камбаров Ю. Г. и др. *Азерб. хим. ж.*, 1965, № 3, с. 73—79.
14. Карасев В. Н., Минскер К. С. *Высокомол. соед.*, 1971, т. А13, № 7, с. 1468—1474; 1973, т. А15, № 5, с. 955—960.
15. Baldwin F. P., Ver Strate G. *Rubb. Chem. Techn.*, 1972, v. 45, № 3, p. 709—881.
16. Чирков Н. М. В кн.: *Высокомолекулярные соединения*. М., ФИХФ АН СССР, 1970, с. 46—68.
17. Визен Е. И., Киссин Ю. В. *Высокомол. соед.*, 1969, т. А11, № 8, с. 1774—1782.
18. Хэм Д. Сополимеризация. М., «Химия», 1971, 616 с.
19. Подольный Ю. Б., Соловьева Г. В., Каменев Ю. Г. *Высокомол. соед.*, 1974, т. А16, № 12, с. 2767—2770.
20. Cozewith C. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1971, v. 15, № 11, p. 2855—2863.
21. Мешкова И. Н., Кудрякова Н. Г., Чирков Н. М. *Высокомол. соед.*, 1973, т. А15, № 5, с. 1087—1095.
22. Подольный Ю. Б., Кисин К. В. *Высокомол. соед.*, 1974, т. Б16, № 2, с. 134—136.
23. Cozewith G., Ver Strate G. *Macromolecules*, 1971, № 4, p. 482—489.
24. Фрид Б. И., Цветкова Л. В., Верхорубов Б. А. и др. В кн.: *Моделирование химических процессов и реакторов*. Т. 3, Новосибирск, 1972, с. 118—121.
25. Аскеров В. М., Сеидов Н. М., Абдулаев Р. Д. *Высокомол. соед.*, 1973, т. А15, № 4, с. 932—935.
26. Gumboldt A., Helberg J., Schleitzer G. *Makromol. Chem.*, 1967, Bd. 101, S. 229—245.
27. Лившиц И. А., Степанова В. И. Отчет ВНИИСК, 1965.
28. German R., Hank R., Vanghan G. *Kaut. u. Gummi Kunst.*, 1966, Bd. 19, № 2, S. 67—76.
29. Cunningham R. E. *J. Polymer Sci.*, 1965, A, v. 3, № 9, p. 3157—3164.
30. Абасов А. И. Автореф. канд. дисс. Баку, Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, 1970.
31. Лившиц И. А., Степанова В. И., Афанасьев И. Д. и др. *Промышленность СК*, 1968, № 5, с. 4—8.

32. Абасов А. И., Арутюнов И. А., Журавлев В. П. и др. Промышленность СК, 1969, № 7, с. 6—8.
33. Лившиц И. А., Коробова Л. М., Афанасьев И. Д. и др. Отчет ВНИИСК, 1969.
34. Cunningham R. E. J. Polymer Sci., 1967, A-1, v. 5, № 2, p. 243—249.
35. Долинская Э. Р., Коробова Л. М., Лившиц И. А. и др. Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 6, с. 1349—1355.
36. Лившиц И. А., Коробова Л. М., Поддубный И. Я. и др. Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 8, с. 1794—1798; 1971, т. Б13, № 4, с. 304—308.
37. Лившиц И. А., Коробова Л. М., Соколов В. Н. и др. Высокомол. соед., 1975, т. А17, № 1, с. 176—181.
38. Англ. пат. 927604, 1963.
39. Англ. пат. 889852, 1962.
40. Помазантор А. Г. Авт. свид. СССР 135481; Бюлл. изобр., 1961, № 3, с. 20.
41. Журавлев В. П., Арутюнов И. А., Лисицын Д. М. и др. «Каучук и резина», 1972, № 3, с. 7—9.
42. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A. e. a. Chim. e. Ind., 1960, v. 42, № 2, p. 125—132.
43. Сеидов Н. М., Аскеров В. М., Абасов А. И. Высокомол. соед. 1973, т. А15, № 12, с. 2725—2727.
44. Каменев Ю. Г., Лившиц И. А., Степанова В. И. и др. Высокомол. соед., 1974, т. А16, № 9, с. 2141—2146.
45. Roe R. Polymer, 1961, v. 2, № 1, p. 60—73.
46. Ивами и др. Нихон гому кекайси, 1969, т. 42, № 2, с. 101—109.
47. Jackson J. F. J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, № 6, p. 2119—2126.
48. Пат. США 3635919, 1969.
49. Crespi G., Drusco D. Gi. Hydrocarbon Proc., 1969, v. 48, № 2, p. 103—107.
50. Grennan P. J. Chem. Eng., 1965, v. 72, № 14, p. 94—96.
51. Авт. свид. СССР 246844; Бюлл. изобр., 1969, № 21.
52. Глухов В. П., Павлов Н. Г., Бегачев В. И. и др. Промышленность СК, 1970, № 7, с. 11—15.
53. Пат. США 3600364, 1967.
54. Weissner E. Chem. Eng. Progr., 1965, v. 61, № 4, p. 86—88.
55. Пат. США 3446795, 1967.
56. Баллини Г., Балди А., Педретти Г. Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., «Химия», 1971, с. 258—271.
57. Каменев Ю. Г., Миронюк В. П., Гречановский В. А. и др. «Каучук и резина», 1973, № 6, с. 13—16.
58. Миронюк В. П., Рейх В. Н., Иванова Л. М. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 12—14.
59. Троицкая Н. И., Коршункова Л. А., Евстратов В. Ф. и др. Промышленность СК, 1974, № 2, с. 11—14.
60. Миронюк В. П., Рейх В. Н., Лившиц И. А. и др. «Каучук и резина», 1973, № 1, с. 7—10.
61. Миронюк В. П., Лившиц И. А., Рейх В. Н. и др. Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973, с. 74—77.

В последние годы обнаружен принципиально новый путь синтеза регулярно построенных ненасыщенных полимеров — полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца. В зависимости от строения исходного циклического мономера этим способом могут быть синтезированы различные полимеры общей формулы $[-CH=CH(CH_2)_n-]_p$, где n — целое число, p — степень полимеризации, а вместо атомов водорода могут быть заместители различной природы (углеводородные радикалы, галогены, разнообразные функциональные группы и т. д.). Такие полимеры в соответствии с номенклатурой IUPAC принято называть полиалкенамерами [1].

Широкое внимание к новому методу полимеризации обусловлено технически ценными свойствами представителей гомологического ряда полиалкенамеров, в первую очередь полипентенамеров, образующихся при полимеризации циклопентена с раскрытием кольца:



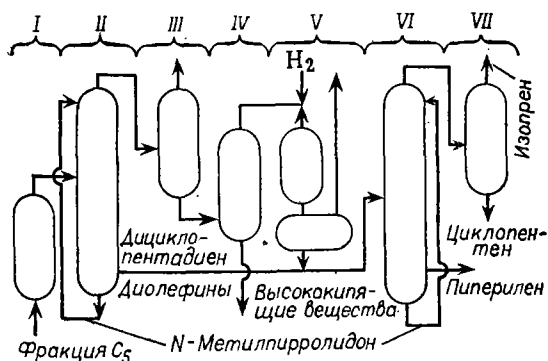
Развитие нефтехимических процессов делает этот мономер вполне доступным для организации крупного промышленного производства. Синтез циклопентена базируется на селективном гидрировании циклопентадиена, содержащегося во фракции C_5 пиролиза нефтяного сырья. Процесс получения циклопентена из фракции C_5 разработан фирмами BASF и «Эрдельхеми» ФРГ (рис. 1) [2].

Высокоизбирательной каталитической циклодимеризацией или тримеризацией бутадиена с последующим частичным гидрированием можно синтезировать циклоолефины с 8 и 12 атомами углерода в кольце. Другие циклоолефины пока еще сравнительно труд-

Рис. 1

Схема выделения циклопентена и изопрена из фракции C_5 методом экстрактивной ректификации с N -метилпирролидоном:

I — димеризация; II — экстракция N -метилпирролидоном; III — ректификация; IV — мономеризация дициклопентадиена; V — гидрирование; VI — экстракция N -метилпирролидоном; VII — разделение изопрена и циклопентена.



подоступны и могут представлять интерес лишь для исследовательских работ.

Процессы полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца не только приводят к синтезу новых полимерных материалов, но и открывают пути коренного изменения традиционной технологии полимеризации в растворе. Как известно, при полимеризации бутадиена и изопрена выделяется значительное количество теплоты (свыше 1260 кДж/кг), отвод которой затрудняется из-за высокой вязкости реакционной смеси, поэтому концентрация полимера в растворе обычно не превышает 10—12% (масс.).

Полимеризация с раскрытием кольца делает принципиально возможным другой путь получения диеновых эластомеров, заключающийся в избирательной циклической ди- или тримеризации диена с последующей дециклизацией. При этом 70—80% теплоты полимеризации выделяется на первой стадии процесса, где ввиду низкой вязкости реакционной смеси теплосъем осуществить значительно легче. Такой метод существенно повысит производительность полимеризационного оборудования.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЛКЕНАМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЦИКЛООЛЕФИНОВ С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА

Катализаторы. С тех пор как в 1957 г. в патенте фирмы Дюпон [3] была впервые упомянута возможность полимеризации циклоолефинов (в том числе и циклопентена) с раскрытием кольца, в периодической и патентной литературе появились сотни публикаций, посвященных этому вопросу. При всем разнообразии предложенных различными авторами каталитических систем у них имеется одна общая черта: необходимость применения переходного металла IV—VIII групп периодической системы элементов. Элементы, обладающие каталитической активностью в процессах полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца, приведены ниже:

Sc	<u>Ti V</u> малоактивны		Cr	Mn	Fe	Co	Ni
			относительно активный				малоактивный
Y	<u>Zr Nb</u> малоактивны		Mo	Tc	Ru	<u>Rh Pd</u> относительно активны	
			активный		малоактивный		
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
		активный	высокоактивный	активный	относительно активный	малоактивный	

Примечание. Относительно активны, т. е. активны по отношению к сильнонапряженным четырехчленным или эндоциклическим пятичленным циклам.

Эффективные катализаторы полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца созданы на основе тантала, рения, молибдена

и особенно вольфрама. В качестве компонента катализатора обычно применяют растворимые в углеводородах соли или комплексы.

Чаще всего для полимеризации используют многокомпонентные каталитические системы, в которые наряду с соединением переходного металла входит сокатализатор — органическое производное или галогенид элемента I—IV группы периодической системы и активатор — соединение, содержащее атомы кислорода, галогена, азота, фосфора или серы. Более подробные сведения о составе каталитических систем, применяемых для полимеризации циклоолефинов, можно найти в недавно опубликованном обзоре [5].

Как и в случае полимеризации ациклических соединений катализаторами Циглера — Натта, скорость полимеризации циклоолефинов, микроструктура и молекулярная масса образующегося полимера определяются не только природой компонентов катализатора, но и их мольным отношением и условиями приготовления каталитического комплекса.

Наиболее подробно исследована полимеризация циклопентена, приводящая к образованию *цис*- или *транс*-полипентенамеров — эластомеров, обладающих ценным комплексом свойств. Отличительной особенностью этого процесса является наличие резко выраженной зависимости микроструктуры полипентенамера от температуры полимеризации. Изомер *цис*-полипентенамер (ЦПА) удается получать лишь при температурах ниже -20°C , а при 0°C и выше образуется полимер, сильно обогащенный *транс*-звеньями ($>75\%$), причем оба полимера могут быть получены в присутствии одних и тех же каталитических систем [6, 7]. Молекулярная масса полипентенамеров поддается регулированию в широких пределах путем введения в систему олефинов. Характер изменения M в ходе процесса полимеризации существенно зависит от состава катализатора [8]. Введением специальных добавок, например воды, удается получать полипентенамеры с широким ММР [9]. В качестве растворителей при полимеризации циклопентена обычно используют углеводороды или их галогенпроизводные.

В практическом аспекте может представить интерес полимеризация 1,5-циклооктадиена или 1,5,9-циклододекатриена, приводящая к образованию полибутадиенов, не содержащих 1,2-звеньев [10]. Однако для реализации этого процесса необходимы катализаторы, обеспечивающие получение полимеров с содержанием *цис*-звеньев выше 90% и практически количественную конверсию мономера (высококипящие мономеры C_8 и C_{12} трудно отделить от полимера методом водной дегазации).

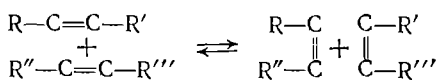
Полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца открывает возможность получения принципиально новых полимеров, таких, как альтернантный сополимер бутадиена с изопреном, образующийся из 1-метил-1,5-циклооктадиена и др.

Механизм полимеризации. В отличие от процессов полимеризации непредельных углеводородов с открытой цепью, когда в ходе реакции в каждом мономерном звене исчезает двойная связь и возникает новая простая $\text{C}-\text{C}$ -связь, при полимеризации

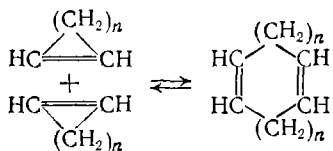
циклоолефинов с раскрытием кольца число двойных и простых связей в реакционной системе не изменяется. Поэтому такой тип полимеризации характеризуется малым тепловым эффектом (за исключением высоконапряженных четырехчленных и эндоциклических пятичленных колец). По данным работы [11], мольная теплота полимеризации циклопентена в *транс*-полипентенамер (ТПА) составляет 17,51, а в *цис*-полипентенамер (ЦПА) 13,57 кДж/моль.

Первые попытки объяснить механизм полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца были сделаны, исходя из аналогии этих процессов с полимеризацией непредельных углеводородов ионно-координационными катализаторами. Предполагалось, что рост полимерной цепи идет по связи металл — углерод [12, 13]. На основании изучения природы концевых групп в полимерах замещенных и незамещенных циклоолефинов считали, что раскрытие кольца происходит по простой C—C-связи, находящейся в α -положении к двойной связи [14, 15].

В 1968 г. была выдвинута гипотеза о том, что полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца является частным случаем реакции диспропорционирования олефинов, названной реакцией метатезиса [16]:



Для циклоолефинов эта схема принимает вид:



Исходными предпосылками для возникновения этой гипотезы были два основных факта: 1) для диспропорционирования ациклических олефинов и полимеризации циклических олефинов можно использовать одни и те же катализаторы; 2) при полимеризации циклооктена каталитической системой $\text{WCl}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ низкомолекулярная фракция полимера представляет собой макроциклические олигомеры с числом углеродных атомов кратным 8.

На основании ряда работ можно сформулировать главные черты реакции метатезиса применительно к циклоолефинам:

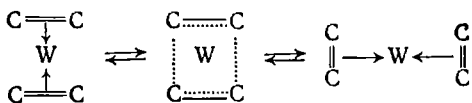
- 1) раскрытие кольца происходит по двойной связи;
- 2) на всех стадиях роста продуктами реакции являются макроциклы;

3) все двойные связи в системе, независимо от того, входят ли они в исходный мономер или в продукты с разной степенью полимеризации, обладают одинаковой реакционной способностью; межмолекулярный метатезис ведет к росту M , а внутримолекулярный — к падению; полимеризация является термодинамически равновесной;

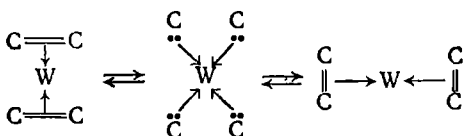
4) введение в систему ациклических олефинов приводит к образованию из макроциклов линейных макромолекул.

Для объяснения реакции метатезиса предлагают два основных варианта переходного состояния:

квазициклобутановое кольцо [17]



тетракарбеновый комплекс [18]



Возможность участия карбенов в реакции метатезиса рассматривалась также рядом других авторов [19—21]. По мнению Долгопласка [19], карбеновый активный центр приводит к образованию линейных макромолекул по цепному механизму. Образование циклических олигомеров в этом случае вызывается внутримолекулярной реакцией карбенового центра с двойной связью собственной цепи.

Вероятность раскрытия кольца циклоолефина по двойной связи была показана в работах [4, 22, 23] путем исследования продуктов озонлиза статистического сополимера циклооктена с радиоактивным цикlopентеном. Установлено наличие термодинамического равновесия полимер — мономер при полимеризации цикlopентена некоторыми каталитическими системами [24].

Основные затруднения в выборе схемы процесса заключаются в том, что микроструктура образующихся полиалкенамеров определяется не столько термодинамическими, сколько кинетическими факторами и, что особенно важно, зависит от применяемой каталитической системы. Это можно объяснить, исходя из участия в реакции π -аллильных комплексов [25, 26].

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАЛКЕНАМЕРОВ

Полиалкенамеры (за исключением представителей ряда, имеющих наиболее высокие точки плавления) растворимы при комнатной температуре в большинстве углеводородов и их галогенпроизводных. С помощью осмотического метода получено уравнение, связывающее характеристическую вязкость ТПА в толуольном растворе при 30 °C с молекулярной массой M [27]:

$$[\eta] = 5,21 \cdot 10^{-4} M^{0,69}$$

Содержание *цис*- и *транс*-звеньев в полиалкенах обычно определяется методами ИК-спектроскопии [28] или ЯМР высокого разрешения.

Полиалкенамеры, содержащие в основном *транс*-звенья, представляют собой кристаллизующиеся полимеры. Характер образующихся кристаллических структур определяется числом метиленовых групп, заключенных между соседними двойными связями, т. е. размерами кольца исходного мономера. Повторяющийся объемный элемент симметрии полипентенамера и полигептенамера содержит два мономерных звена, а полиоктен-, полидецен- и полидодеценамера — одно [29—35].

Температуры стеклования всех исследованных *цис*- и *транс*-полиалкенамеров находятся ниже -60°C , причем для *цис*-изомеров на $15\text{—}20^{\circ}\text{C}$ ниже, чем для *транс*-изомеров (см. таблицу).

Температуры плавления полиалкенамеров зависят от длины мономерного звена и конфигурации двойной связи. Для ряда незамещенных *транс*-полиалкенамеров (80—90% *транс*-звеньев) установлена эмпирическая линейная зависимость $T_{\text{пл}}$ от величины, обратной числу углеродных атомов в мономерном звене [18]. Влияние относительного содержания геометрических изомеров на температуру плавления было исследовано для полипентенамера [6] и полиоктенамера [5].

Оба стереорегулярных полипентенамера имеют самые низкие температуры плавления в гомологических рядах геометрических изомеров, причем температура плавления ЦПА — самая низкая для регулярно построенных углеводородных эластомеров — в сочетании с очень низкой температурой стеклования должны обеспечивать этому полимеру очень хорошие свойства при низких температурах. Температуру плавления 18°C , близкую к температуре плавления НК, имеет ТПА. При комнатной температуре он аморфен, однако кристаллизуется при растяжении. Скорость кристаллиза-

Температуры перехода I и II рода для различных полиалкенамеров [5]

Показатели	1,4-Полибутадиен		1,5-Полипентенамер		1,8-Полиоктенамер	
	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>
Содержание звеньев, %	98	98	99	85	93	90
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$ *	-95	-80	-114	-97	-108	—
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	2	76	-41	18 **	18 ***	62

* Температура стеклования определялась методом ДТА; для *цис*-полиоктенамера — методом ТМА.

** Для полипентенамера, содержащего 100% *транс*-звеньев, экстраполяцией получена температура плавления 34°C .

*** Для 100%-ного *цис*-полиоктенамера экстраполяцией получена температура плавления 38°C .

ции сильно зависят от его стереорегулярности. Ниже приведены значения полупериода кристаллизации каучуков при 0 °С [36], в ч:

ЦПБ (> 95% <i>цис</i> -звеньев)	Несколько недель	ТПА	93% <i>транс</i> -звеньев	0,3
ЦПИ (> 98% <i>цис</i> -звеньев)	≥ 100		90% »	0,8
НК (пластицированный)	50		89% »	13
			87% »	45

Высокая скорость кристаллизации характерна не только для самого ТПА, но и для резиновых смесей и вулканизатов и в сильной мере отражается на многих свойствах этого материала.

Свойства резин на основе ТПА. Как уже отмечалось, наиболее интересным комплексом эластомерных свойств обладают полиалкенамеры, образующиеся при полимеризации циклопентена с раскрытием кольца.

ТПА отличается от других синтетических каучуков, например полибутадиена, более широким ММР [2]. Даже при высокой вязкости полимера (вязкость по Муни при 100 °С около 125) наличие относительно низкомолекулярных фракций придает ему хорошую обрабатываемость и пластичность. С другой стороны, высокомолекулярные фракции вызывают высокие сдвиговые напряжения. Температурная зависимость вязкости по Муни для ТПА [36] показывает, что даже при температурах обработки вязкость его остается достаточно высокой, чтобы обеспечить быстрое поглощение и распределение наполнителей. ТПА легко компаундируется на вальцах или в смесителях типа Бенбери, резиновые смеси хорошо шприцуются и каландруются.

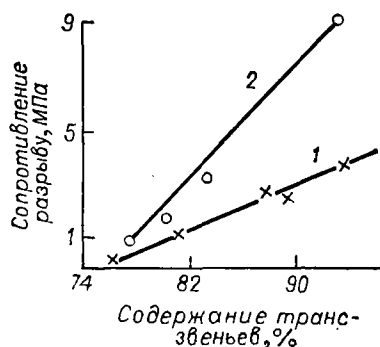
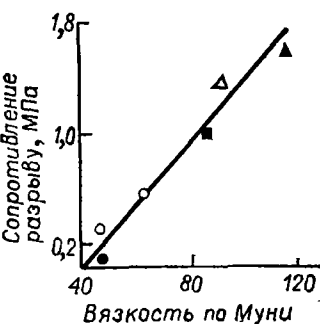


Рис. 2

Зависимость сопротивления разрыву невулканизованных резиновых смесей с 50 ч. (масс.) сажи НАФ от содержания *транс*-звеньев в ТПА с вязкостью по Муни при 100 °С 80—93 (1) и 108—127 (2).

Рис. 3

Зависимость сопротивления разрыву невулканизованных резиновых смесей с 75 ч. (масс.) сажи ISAF и 45 ч. (масс.) масла ПН-6 от вязкости по Муни ТПА с содержанием *транс*-1,5-звеньев 84—88%.



Благодаря особенностям молекулярной структуры ТПА способен к исключительно высокому наполнению сажей и маслом [37]. При этом основные показатели резиновых смесей и вулканизатов остаются на достаточно хорошем уровне.

Резиновые смеси на основе ТПА, как и в случае НК, вследствие кристаллизации самоусиливаются при растяжении. Прочность невулканизованных резиновых смесей с 50 ч. (масс.) сажи может достигать 8—10 МПа, а с 75 ч. (масс.) сажи и 45 ч. (масс.) ароматического масла 1,5—2,0 МПа [38]. Когезионная прочность смесей кроме степени наполнения определяется молекулярной массой полимера и регулярностью построения его цепи (рис. 2,3).

Другим чрезвычайно важным свойством, характеризующим резиновые смеси на основе ТПА, является клейкость. По этому показателю ТПА превосходит любой другой каучук общего назначения. Ниже приведены значения усилия при отрыве, в Н, резиновых смесей на основе каучуков [5].

ТПА	22,5	БСК-1500	7
НК	11,0	ЦПБ	5
ЦПИ	9,5	СКЭПТ	2,8

Высоконаполненные резиновые смеси из ТПА обладают также хорошей адгезией к корду из синтетических волокон.

ТПА легко вулканизуется серой. По сравнению с другими ненасыщенными углеводородными эластомерами необходимая степень сшивания достигается при более низких дозировках серы и ускорителей.

Подробно исследовано влияние дозировок серы, ускорителя, окиси цинка и стеариновой кислоты, а также температуры вулканизации на такие свойства протекторных резин на основе ТПА, как сопротивление разрыву, относительное удлинение и стойкость к истиранию [36]. Оптимальные свойства достигаются при повышенной температуре вулканизации (170 °С), малых дозировках окиси цинка, стеариновой кислоты и ускорителя и умеренных количествах серы — до 2 ч. (масс.).

Ненаполненные серные вулканизаты ТПА имеют сопротивление разрыву 14 МПа при относительном удлинении свыше 700% [18]. Сопротивление разрыву того же полимера, усиленного 50 ч. (масс.) сажи НАФ, достигает 28 МПа.

В работе [38] показано, что с увеличением *M* и содержания *транс*-1,5-звеньев в ТПА напряжение при удлинении 300%, сопротивление разрыву и эластичность по отскоку заметно возрастают (рис. 4). По комплексу указанных свойств резины из ТПА значительно превосходят резины из *цис*-полибутадиена и приближаются к вулканизатам из НК или синтетического *цис*-полиизопрена.

По сопротивлению истиранию резины из ТПА находятся на уровне резин из *цис*-полибутадиена, превосходя резины из НК и бутадиен-стирольных каучуков [5, 38].

Подробное изучение свойств вулканизатов ТПА свидетельствует о хорошем сопротивлении тепловому старению [5], высокой озono- и погодостойкости [5, 37], устойчивости к УФ-облучению [39], низкой газопроницаемости высоконаполненных резин [5, 37].

К числу недостатков следует отнести неудовлетворительную морозостойкость резин из ТПА. Для преодоления этого недостатка предложены следующие пути: 1) синтез полимеров, содержащих менее 90% *транс*-1,5-звеньев; 2) введение мягчителей, тормозящих кристаллизацию; 3) частичная изомеризация в процессе вулканизации.

Возможность последнего пути была экспериментально продемонстрирована в работе [9]. Под влиянием ингредиентов резиновой смеси в процессе вулканизации может происходить падение содержания *транс*-1,5-звеньев на 8—12%. Этот путь представляется весьма заманчивым, так как позволяет, с одной стороны, реализовать все преимущества кристаллизующегося полимера в резиновой смеси (когезионная прочность, клейкость и т. д.), а с другой стороны, получать относительно устойчивые к действию низких температур резины.

ТПА совмещается и совулканизуется с большинством других каучуков общего назначения: НК, синтетическим изопреновым и бутадиеновым каучуками, бутадиен-стирольным и СКЭПТ. Особый интерес представляют смеси ТПА с синтетическим изопреновым каучуком, которые при содержании ТПА более 30% обладают удовлетворительной когезионной прочностью [40]. Введение ТПА в СКЭПТ придает последнему клейкость и тем самым открывает пути использования этого каучука в шинной промышленности [5, 37].

Прекрасные технологические свойства и способность к высокому наполнению, когезионная прочность и клейкость резиновых смесей, хорошие физико-механические показатели и износостой-

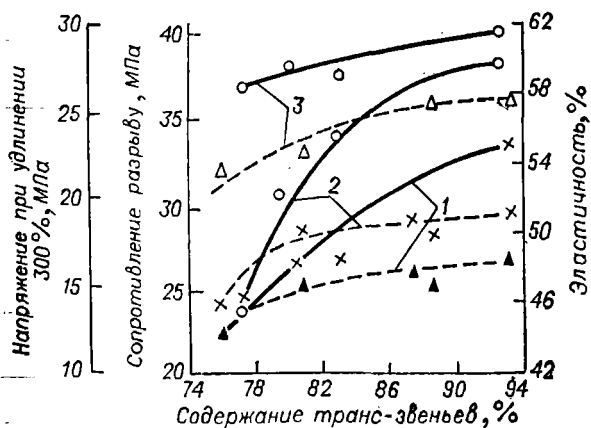


Рис. 4

Зависимость напряжения при удлинении 300% (1), сопротивления разрыву (2) и эластичности по отскоку (3) резин с 50 ч. (масс.) сажи НАФ от содержания *транс*-звеньев в ТПА с вязкостью по Муни при 100°C 108—127 (—) и 80—93 (----).

кость резины открывают перед ТПА широкие области применения в шинной и резино-технической промышленности.

Свойства резин на основе ЦПА. Как указывалось выше, ЦПА имеет исключительно низкую температуру кристаллизации (около -41°C), что определяет возможность его применения в изделиях, предназначенных для эксплуатации при низких температурах.

Технологические свойства ЦПА становятся удовлетворительными лишь при $80-100^{\circ}\text{C}$, когда наполнители легко и гомогенно распределяются в смеси при обработке на вальцах [4]. В отличие от ТПА резиновые смеси на основе ЦПА не обладают когезионной прочностью и клейкостью.

Учитывая плохие механические свойства ненаполненных вулканизатов, исследовались резины, усиленные 50 ч. (масс.) сажи НАФ или ISAF. По физико-механическим показателям резины из ЦПА заметно уступают вулканизатам других непредельных каучуков, например ПБ или ТПА. Ниже приведены свойства резин из ЦПА в зависимости от температуры [4]:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	23	-20	-50	-70	-90
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,8	9,3	11,3	14,2	21,3
Сопротивление разрыву, МПа	16,8	14,8	22,5	28,4	39,2
Относительное удлинение, %	500	420	490	490	495
Сопротивление раздиру, кН/м	51	50	53	82	133

С понижением температуры прочностные показатели резин из ЦПА значительно возрастают, при этом относительное удлинение не изменяется. Сохранение свойств резин из ЦПА при низких температурах было подтверждено также отсутствием изменения твердости по Шору с понижением температуры до -80°C , а также характером изменения остаточной деформации сжатия и напряжения при удлинении 100%. В работе [5] показано, что механические свойства резин из ЦПА при низких температурах сохраняются значительно лучше, чем для таких морозостойких каучуков, как полипропиленоксид и *цис*-полибутадиен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huggins M. L., Hermans J. J. e. a. J. Polym. Sci., 1952, v. 8, № 3, p. 257—277.
2. Graulich W., Swodenk W., Theisen D. Hydrocarbon Proc., 1972, v. 51, № 12, p. 71—75.
3. Пат. США 3074918, June, 1957.
4. Dall'Asta G., Motroni G. Angew. Makromol. Chem., 1971, Bd. 16/17, S. 51—74.
5. Dall'Asta G. Rubb. Rev., 1974, v. 4, № 3, p. 511—596.
6. Minchak R. J., Tucker H. Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 2, p. 885—890.
7. Pampus G., Lehnert G. Makromol. Chem., 1974, Bd. 175, S. 2605—2616.
8. Gunther P. e. a. Angew. Makromol. Chem., 1970, Bd. 14, S. 87—109.
9. Pampus G. e. a. Angew. Makromol. Chem., 1971, Bd. 16/17, S. 27—49.
10. Calderon N. e. a. J. Polym. Sci., 1967, A-1, v. 5, № 9, p. 2209—2217.
11. Kranz D., Beck M. Angew. Makromol. Chem., 1972, Bd. 27, S. 29—35.

12. *Truett W. L. e. a. J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, № 9, p. 2337—2340.
13. *Michelotti F. W., Kenveney W. P. J. Polym. Sci.*, 1965, A-1, v. 3, № 3, p. 895—905.
14. *Natta G., Dall'Asta G., Porri G. Makromol. Chem.*, 1965, Bd. 81, S. 253—257.
15. *Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. Angew. Chem.*, 1964, Bd. 76, S. 765—772.
16. *Scott K. W., Calderon N. e. a. Advances in Chemistry Series*, 1969, v. 91, p. 399—418.
17. *Bradshaw C. P. C. e. a. J. Catalysis*, 1967, v. 7, № 3, p. 269—276.
18. *Natta G., Dall'Asta G. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*. Ed. J. P. Kennedy, E. Tornqvist. N. Y., Interscience, 1969, p. 703—726.
19. Долгополов Б. А. Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, № 6, с. 1171—1198; ДАН СССР, 1971, т. 202, № 4, с. 871—873.
20. *Lewandos G. S., Pettit R. J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, № 25, p. 7087—7088.
21. *Mango F. D. Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 1972, v. 13, № 2, p. 903—909.
22. *Dall'Asta G., Motroni G. Europ. Polym. J.*, 1971, v. 7, № 6, p. 707—716.
23. *Dall'Asta G. Makromol. Chem.*, 1972, Bd. 154, S. 1—19.
24. *Ofstead E. A., Calderon N. Makromol. Chem.*, 1972, Bd. 154, S. 21—34.
25. Кормер В. А., Юфа Т. Л., Поletaева И. А. Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии. Т. 1. М., 1971, с. 303—304.
26. *Kormer V. A., Poletaeva I. A., Jufa T. L. J. Polym. Sci.*, 1972, A-1, v. 10, № 1, p. 251—258.
27. *Gianotti G. e. a. Makromol. Chem.* 1973, Bd. 166, S. 235—245.
28. *Tosi C. e. a. J. Polym. Sci.*, 1973, v. 11; *Polymer Physics Ed.*, № 3, p. 529—538.
29. *Natta G., Bassi I. W. J. Polym. Sci.*, 1967, C, v. 16, p. 2551—2564.
30. *Natta G., Bassi I. W. Europ. Polym. J.*, 1967, v. 3, № 1, p. 33—42.
31. *Natta G. e. a. Europ. Polym. J.*, 1969, v. 5, № 1, p. 239—260.
32. *Bassi I. W., Fagherazzi G. Europ. Polym. J.*, 1968, v. 4, № 1, p. 123—132.
33. *Fagherazzi G., Bassi I. W. Europ. Polym. J.*, 1968, v. 4, № 1, p. 151—164.
34. *Natta G., Bassi I. W. Europ. Polym. J.*, 1967, v. 3, № 1, p. 43—55.
35. *Natta G. e. a. Europ. Polym. J.*, 1967, v. 3, № 3, p. 339—352.
36. *Haas F., Theisen D. Kaut. u. Gummi Kunst.*, 1970, Bd. 23, № 10, S. 502—507.
37. *Theisen D. Techn. Rdsch.*, 1972, Bd. 64, № 34, S. 17, 19, 21.
38. Бабицкий Б. Д., Ковалев Н. Ф., Кормер В. А. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 4—7.
39. *Golub M. A. Pure Appl. Chem.*, 1972, v. 30, № 1—2, p. 105—117.
40. Чаушеску Е. и др. Тезисы Международного симпозиума по изопреновому каучуку, М., 1972.

ПОЛИИЗБУТИЛЕН

Полиизобутилены являются высокомолекулярными соединениями, которые получают низкотемпературной полимеризацией изобутилена под действием катализаторов Фриделя — Крафтса.

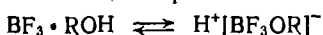
Впервые полимеризация олефиновых углеводородов трифторида бора была открыта в 1873 г. [1]. Несколько позднее [2] А. М. Бутлеров подробно изучил полимеризацию изобутилена под влиянием серной кислоты и установил строение его простейших полимеров.

Классические исследования в области полимеризации изобутилена были проведены С. В. Лебедевым [3]. Он первый установил основные закономерности этой реакции. Эти исследования и исследования других авторов позволили разработать промышленные способы получения низкомолекулярных и высокомолекулярных полимеров изобутилена [4].

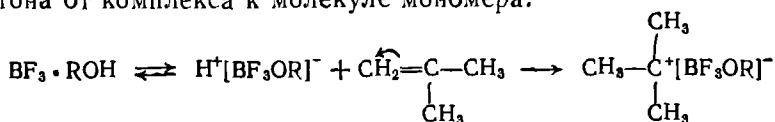
СИНТЕЗ ПОЛИИЗБУТИЛЕНА

Механизм низкотемпературной полимеризации изобутилена. В периодической литературе приводится несколько механизмов низкотемпературной полимеризации изобутилена под действием галогенидов металлов и других каталитических систем. Наиболее широкое признание приобрела ион-карбониевая теория полимеризации изобутилена. Согласно этой теории чистый изобутилен не полимеризуется одними галогенидами металлов в течение длительного времени. Для того чтобы прошла быстрая реакция, необходимо в системе иметь третий компонент — соинициатор, являющийся донором протонов [5].

Механизм низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии трифторида бора описывается следующим образом [6—9]. Возбудителем полимеризации является комплекс, образованный из инициатора и соинициатора типа:

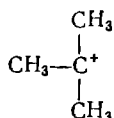


где R — водород, алкил, арил, ацетил, трихлорацетил и другие группы, которые действуют как сильная кислота. В этом случае инициирование полимеризации происходит вследствие передачи протона от комплекса к молекуле мономера:



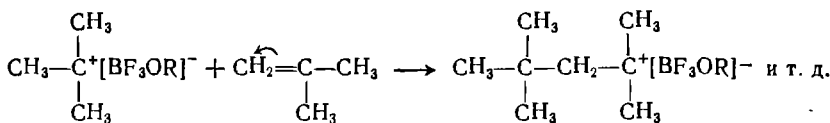
Протон комплекса легко присоединяется к молекуле изобутилена, так как последний имеет высокое протонное сродство, и фиксируется к более гидрогенизированному атому углерода.

В результате этого активный центр имеет вид *трет-бутильного* положительно заряженного иона карбония:



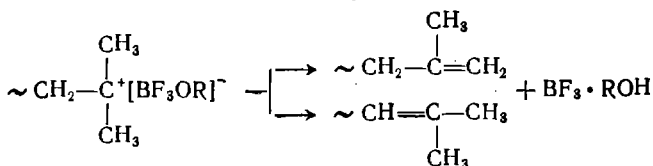
В случае полимеризации изобутилена в растворителях с низкой диэлектрической постоянной ион карбония и анион образуют ионную пару [10, 11]; в полярных растворителях, например хлористом этиле, возможно разделение зарядов в результате диссоциации.

Рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к ионной паре с переносом заряда на конец растущей цепи:

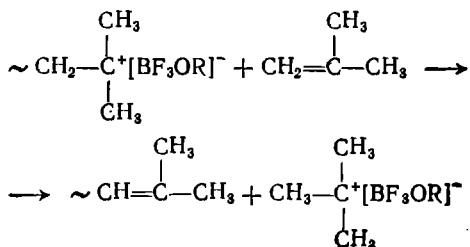


В результате роста цепи образуется линейный полимер, в котором мономерные звенья связаны друг с другом по типу «голова к хвосту». Полимерные структуры, связанные «голова к голове» или «хвост к хвосту», не образуются, несмотря на меньшие стерические препятствия. Образование таких структур при росте цепи повлекло бы за собой переход положительного заряда с третичного атома углерода к первичному, что энергетически невыгодно.

Обрыв цепи осуществляется вследствие внутримолекулярной перегруппировки с регенерацией активного каталитического комплекса, способного вновь возбудить полимеризацию изобутилена:



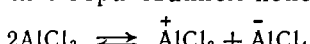
Реакция обрыва, вероятно, может протекать и в результате передачи цепи при взаимодействии растущей полимерной ионной пары с мономером, растворителем или примесями:



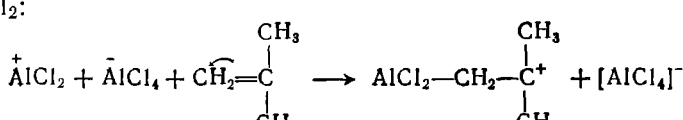
При этом регенерируется активный центр, который может вызвать полимеризацию новой порции мономера. Аналогичный механизм полимеризации изобутилена предлагает Топчиев [12], с той лишь разницей, что растущий ион карбония отделен от аниона, возможно, вследствие диссоциации. Обрыв цепи происходит в результате взаимодействия полимерного карбониевого иона с анионом после израсходования всего изобутилена.

Для случая полимеризации изобутилена в растворе метилена хлорида в присутствии хлорида алюминия предлагают [13, 14] следующий механизм иницирования.

Раствор хлорида алюминия в хлористом алкиле самоионизируется с образованием ионов:



Равновесие этой реакции сдвинуто влево, вследствие чего ионизируется только незначительная часть хлорида алюминия. Иницирование полимеризации происходит по обычной схеме, в которой роль протона выполняет положительно заряженный ион $\overset{+}{\text{AlCl}}_2$:

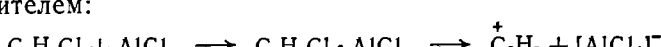


Образовавшийся ион карбония, содержащий связь C—Al, начинает рост цепи.

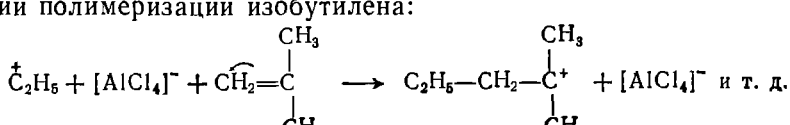
Большая часть неионизированного хлорида алюминия присоединяется к изобутилену с образованием устойчивого комплекса, не способного иницировать полимеризацию. Вследствие этого степень активности каталитической системы, рассчитанной как отношение количества образовавшегося полимера (в г) к общему числу молей хлорида алюминия, является весьма низкой.

Для повышения каталитической активности в систему необходимо вводить добавки, увеличивающие степень ионизации хлорида алюминия, а следовательно, и скорость полимеризации изобутилена.

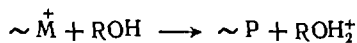
На основании изучения полимеризации изобутилена в растворе хлористого этила в присутствии хлорида алюминия при температуре -80°C предполагают [15], что иницирование процесса осуществляется в результате взаимодействия катализатора с растворителем:



Образовавшийся карбокатион принимает участие в иницировании полимеризации изобутилена:

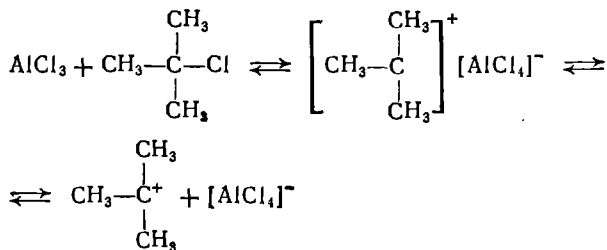


Предполагается, что обрыв цепи вызывается анионом $[\text{AlCl}_4]^-$ или примесями основного характера:



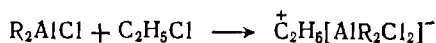
где M^+ — растущий полимерный катион; P — полимерная неактивная цепь; RON — примесь основания.

Образование отдельных ионов при взаимодействии хлорида алюминия и хлористого этила маловероятно, так как это связано с разрывом связи у первичного атома углерода $\text{C}-\text{Cl}$, что энергетически невыгодно. При взаимодействии хлористого трет-бутила с хлоридом алюминия возможна его диссоциация с образованием ионов или ионной пары, так как в этом случае связь $\text{C}-\text{Cl}$ значительно ослаблена:

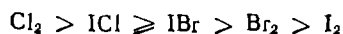


С середины 1950-х гг. для полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов стали широко применяться катализаторы Циглера — Натта, образующиеся при взаимодействии алюминийорганических соединений с соединениями переходных металлов. Каталитические системы на основе алюминийорганических соединений явились высокоэффективными катализаторами и для полимеризации изобутилена.

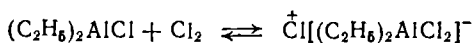
При полимеризации изобутилена в растворе хлористого этила в присутствии диалкилалюминийгалогенида и в отсутствие соинициатора при температуре -78°C за 15 мин был получен полимер с конверсией мономера 100% [16]. Авторы считают, что хлористый этил участвует в акте иницирования с образованием ионной пары, которая вызывает полимеризацию изобутилена:



На основе алюминийорганических соединений разработана и другая каталитическая система, позволяющая получать высокомолекулярный полиизобутилен и бутилкаучук при более высоких температурах ($-35 \div -50^\circ\text{C}$) [17, 18]. Компонентами каталитической системы являются диалкилалюминийгалогениды и галогены или межгалогенные соединения. При применении диэтилалюминийхлорида галогены по их эффективности можно расположить в ряд:



Образование комплекса — возбудителя полимеризации изобутилена можно представить следующим образом:



Весьма активны при полимеризации изобутилена в полярных и неполярных растворителях системы, состоящие из диалкилалюминийгалогенида и галогенводорода или алкилгалогенида [19].

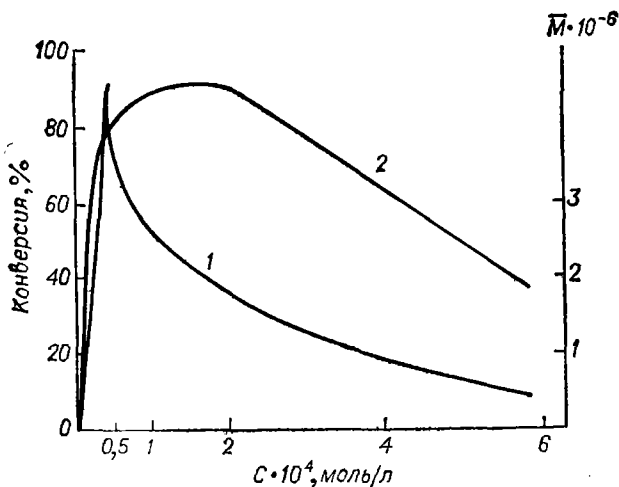
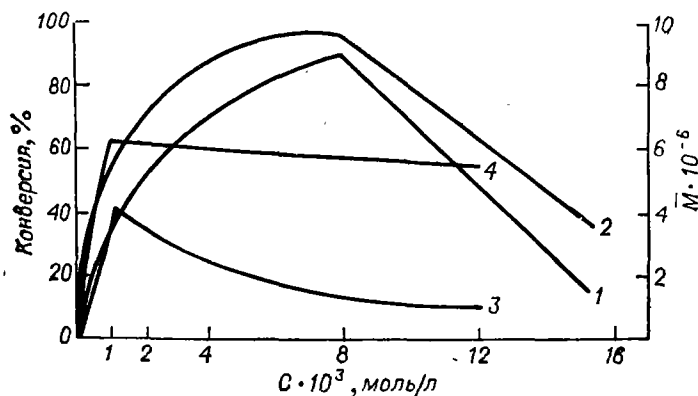
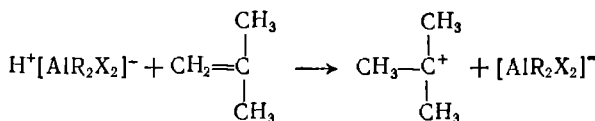
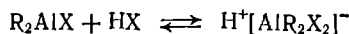


Рис. 1
Зависимость конверсии изобутилена (1, 2) и молекулярной массы полимера (3, 4) от концентрации спирта:
1, 3 — метанол; 2, 4 — 3-метил-1-бутанол.

Рис. 2
Зависимость конверсии изобутилена (1) и молекулярной массы полимера (2) от концентрации фенола.

Механизм инициирования полимеризации изобутилена может быть представлен следующей схемой:



где X — галоген.

Реакция роста цепи протекает по обычному механизму, как это было показано ранее. Ион-карбониевый механизм довольно легко объясняет основные закономерности реакции: высокую скорость полимеризации при низких температурах, низкую энергию активации, получение полимеров с высокой молекулярной массой. Однако имеются экспериментальные данные, которые, по-видимому, трудно объяснить, исходя из этого механизма полимеризации изобутилена.

Сопоставление результатов исследований по катионной полимеризации изобутилена в присутствии галогенидов металлов и подобных каталитических систем показывает, что при низких температурах, особенно в неполярных растворителях, введение соинициаторов оказывает существенное влияние на скорость реакции, конверсию мономера и молекулярную массу полученных полимеров.

О соиницирующей активности ряда гидроксилсодержащих соединений при полимеризации изобутилена в растворе жидкого этилена в присутствии трифторида бора можно судить по данным, приведенным на рис. 1—3 [20].

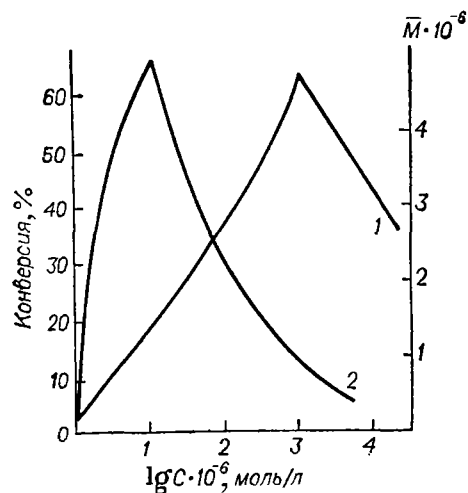
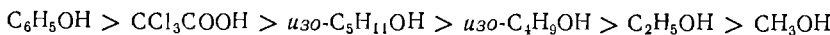


Рис. 3
Зависимость конверсии изобутилена (1) и средней молекулярной массы полимеров (2) от концентрации трихлоруксусной кислоты.

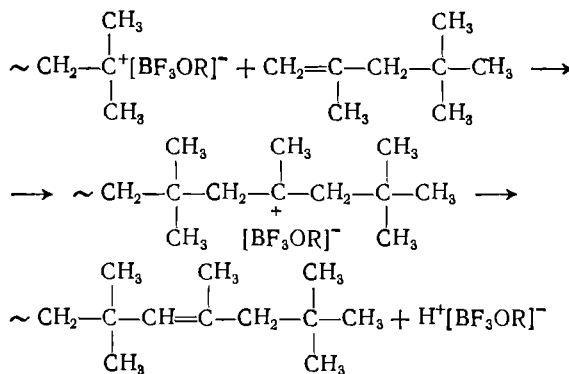
Все опыты проводили при концентрации изобутилена 1 моль/л, концентрации трифторида бора 0,03 моль/л. Средневязкостную молекулярную массу полимеров определяли при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в растворе диизобутилена и рассчитывали по уравнению Флори [21].

Соинициаторы по их эффективности при полимеризации изобутилена трифторидом бора можно расположить в ряд:



Регулирование молекулярной массы полиизобутилена. Для регулирования молекулярной массы полиизобутилена используются разветвленные α -олефины. Так, при полимеризации изобутилена трифторидом бора в присутствии добавок диизобутилена происходит снижение молекулярной массы полимера [22].

Понижение молекулярной массы под действием разветвленных α -олефинов связано с тем, что они являются агентами передачи цепи [23]. Эти олефины входят в растущую полимерную цепь и образуют пространственно затрудненный ион карбония, который не способен дальше расти:



Процесс обрыва цепи, возможно, сопровождается регенерацией протона, который может инициировать новую цепь.

Ниже приведена молекулярная масса полиизобутилена, полученного полимеризацией изобутилена трифторидом бора в растворе жидкого этилена в присутствии диизобутилена.

Количество введенного диизобутилена, % (масс.)	0,00	0,01	0,015	0,02	0,03
Конверсия изобутилена, % (масс.)	94,7	95,2	95,6	94,7	95,6
Продолжительность полимеризации, с	20	20	22	25	25
Молекулярная масса полимера $\bar{M} \cdot 10^{-6}$	3,23	2,05	1,80	1,41	1,07

В промышленном масштабе реализовано два процесса получения полиизобутилена.

Процесс, разработанный фирмой «Бадише анилин унд сода-фабрик» [24], заключается в полимеризации изобутилена в среде испаряющегося этилена в присутствии трифторида бора на движущейся ленте (рис. 4).

Процесс полимеризации осуществляется в полимеризаторе ленточного типа, представляющем собой бесконечно движущуюся ленту из нержавеющей стали, натянутую на два вала, из которых передний приводится в движение электромотором. После того как лента проходит задний валок, она сжимается щеками в виде лотка, чтобы предотвратить стекание с нее жидких продуктов. Лента несколько наклонена вперед, чтобы жидкость стекала в направлении ее движения. Лента вмонтирована в цилиндрический корпус, который снабжен окнами из органического стекла с тем, чтобы можно было наблюдать за процессом. К цилиндрической части корпуса присоединен компенсатор для компенсации колебаний расширения ленты за счет перепада температур. Под головной частью корпуса находится входное отверстие двухвалкового смесителя-мастикатора 7, куда поступает недегазированный полимер.

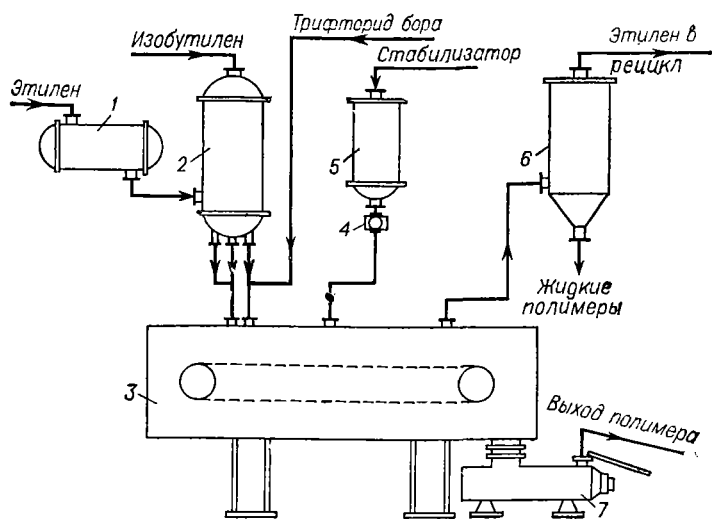


Рис. 4
Технологическая схема получения полиизобутилена в среде испаряющегося этилена в присутствии трифторида бора:

1 — сборник жидкого этилена; 2 — змеевиковый холодильник; 3 — полимеризатор; 4 — смотровой фонарь; 5 — мерник для стабилизатора; 6 — адсорбционная колонна; 7 — смеситель-мастикатор.

В головной части ленты расположен нагреваемый паром нож для удаления с нее холодного полимера. Процесс полимеризации осуществляется следующим образом: предварительно в изобутилен-ректификат вводят добавки регуляторов скорости и молекулярной массы, которые обеспечивают продолжительность полимеризации 15—20 с и получение полимера с определенно заданной молекулярной массой. Изобутиленовая шихта, предварительно охлажденная до $-30 \div -40^\circ\text{C}$, поступает для окончательного охлаждения в змеевиковый холодильник 2, где она охлаждается жидким этиленом до $-90 \div -95^\circ\text{C}$ за счет частичного испарения этилена.

Перед входом в полимеризатор изобутилен смешивается с жидким этиленом в отношении 1:1, после чего смесь поступает на ленту. По другой линии из холодильника на ленту поступает жидкий этилен, в который через ротаметр дозируется трифторид бора. Эти два потока непрерывно подаются на движущуюся ленту. При смешении двух потоков происходит интенсивная полимеризация изобутилена, сопровождаемая выделением большого количества тепла, которое отводится бурным испарением жидкого этилена. На образовавшийся полимер, который движется вместе с лентой, непрерывно из мерника 5 через смотровой фонарь 4 по каплям поступает раствор стабилизатора для предотвращения его деструкции при дегазации и переработке.

Стабилизированный полимер срезается с ленты ножом и проталкивается специальным устройством на горячие валки мастикатора 7, обогреваемые паром (до $130\text{—}140^\circ\text{C}$), где он гомогенизируется и дегазируется от легколетучих примесей.

Полиизобутилен, выходящий из мастикатора, режут специальным ножом на куски, раскладывают на стеллажи для охлаждения, после чего прессуют и упаковывают в тару. Пары незаполимеризовавшегося изобутилена, этилен и остатки трифторида бора из полимеризатора направляются в адсорбционную колонну 6, в которой поглощается фторид бора, а очищенный этилен с небольшой примесью изобутилена направляется на ректификацию. Из колонны 6 периодически сливают жидкие полимеры изобутилена, образующиеся при полимеризации изобутилена в газовой фазе.

Другой процесс получения полиизобутилена, разработанный фирмой «Стандарт ойл девелопмент компани», заключается в полимеризации изобутилена в растворе хлористого метила в присутствии хлорида алюминия в реакторе с мешалкой [25]. Этот процесс получения полиизобутилена аналогичен процессу получения бутилкаучука.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Агрегатное состояние и свойства полиизобутилена определяются средней молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением макромолекул. Вследствие этого известны жидкие низкомолекулярные полиизобутилены — П-1, П-10, П-20, оппанол

В-3, индопол, и высокомолекулярные полимеры — П-85, П-118, П-155, П-200, оппанол В-200, вистанекс.

Низкомолекулярные полиизобутилены являются полимерами изобутилена с молекулярной массой $(0,3 \div 2,5) \cdot 10^2$. Это вязкие жидкости или густые липкие массы желтоватого или светлороманового цвета, с плотностью $\rho_4^{20} = 880 \div 910 \text{ кг/м}^3$, показателем преломления $\eta_D^{20} = 1,5020 \div 1,5060$. Динамическая вязкость полиизобутиленов зависит от молекулярной массы и лежит в пределах $20\text{—}2500 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 50°C .

Температура застывания низкомолекулярных полиизобутиленов колеблется в пределах $-68 \div -80^\circ\text{C}$. Низкомолекулярные полиизобутилены очень хорошо растворяются в алифатических и ароматических углеводородах, бензине, минеральных маслах и хлорированных углеводородах. Они нерастворимы в низших спиртах, кетонах, частично растворимы в высших спиртах, сложных эфирах; обладают высокой термостойкостью (способны выдерживать нагревание до 200°C в течение 24 ч без заметного разложения). Деструкция низкомолекулярных полиизобутиленов начинается при 250°C . Высокая термостойкость полиизобутилена объясняется насыщенным характером его макромолекул.

Низкомолекулярные полиизобутилены нашли применение в различных отраслях народного хозяйства. Особенно широко они применяются для изготовления минеральных масел, так как имеют высокий индекс вязкости. Введение в минеральное масло с высокой температурой застывания небольшой добавки низкомолекулярного полиизобутилена (до 5%) приводит к значительному повышению индекса вязкости загущенного масла, что позволяет применять его при низких температурах.

Кроме того, низкомолекулярные полиизобутилены применяются для изготовления консистентных смазок, в качестве жидких диэлектриков, являются составными частями клеев, антикоррозионных покрытий, кислото- и щелочестойких смазок, липких лент, используются как пластификаторы для пластических масс и каучуков.

Высокомолекулярные полиизобутилены с молекулярной массой $(0,7 \div 2,25) \cdot 10^6$ (по Штаудингеру) * представляют собой твердые, каучукоподобные продукты, эластические свойства которых возрастают с увеличением молекулярной массы. По внешнему виду — это почти бесцветная или белая аморфная масса, обладающая незначительной клейкостью; при отсутствии остатков

* Молекулярная масса промышленных марок полиизобутилена характеризуется по Штаудингеру. Ее определяют по вязкости разбавленных растворов полимеров в хлороформе и рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{ср}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C K_m}$$

где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость; K_m — константа, равная $1,75 \cdot 10^{-4}$; C — концентрация раствора полимера, в моль изобутилена в 1 л раствора.

катализатора не имеет запаха и вкуса. Плотность высокомолекулярного полиизобутилена составляет $913\text{--}920\text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $1,5070\text{--}1,5080$. Полиизобутилен обладает довольно высокой морозостойкостью. Эластические свойства его сохраняются до -50°C ; при дальнейшем понижении температуры он постепенно затвердевает. Температура стеклования высокомолекулярного полиизобутилена лежит в области $-65 \div -77^\circ\text{C}$. Высокомолекулярный полиизобутилен растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, бензине, сероуглероде, минеральных маслах.

Полиизобутилен набухает в диэтиловом эфире, бутилацетате, животных и растительных маслах. Он нерастворим в низших спиртах, ацетоне, этиленгликоле, глицерине. Благодаря насыщенности полимерных цепей полиизобутилен обладает высоким сопротивлением к тепловому и световому старению, а также повышенной химической стойкостью. Высокая термостойкость полиизобутилена позволяет перерабатывать его при $140\text{--}200^\circ\text{C}$, при этом молекулярная масса практически не изменяется. Термическое разложение полиизобутилена происходит при 300°C и выше.

При хранении на рассеянном свете полиизобутилен практически не изменяет своих свойств. На прямом солнечном свете и под действием ультрафиолетового облучения происходит частичная деструкция макромолекул, сопровождаемая снижением молекулярной массы и ухудшением физико-механических свойств; в массе полимера образуются включения низкомолекулярных фракций. Введение в полиизобутилен очень малых добавок стабилизаторов фенольного типа, а также наполнителей (сажа, тальк, мел, смолы) значительно увеличивает его светостойкость. При комнатной температуре он устойчив к действию разбавленных и концентрированных кислот, щелочей и солей. Под действием концентрированной серной кислоты при $80\text{--}100^\circ\text{C}$ полиизобутилен обугливается, а под действием концентрированной азотной кислоты деструктирует до мономера и жидких продуктов. Под действием хлора, брома и хлористого сульфурила подвергается галогенированию с частичным снижением молекулярной массы.

Полиизобутилены характеризуются высокой водо- и газонепроницаемостью даже при повышенной температуре. Они обладают высокими электроизолирующими свойствами: тангенс угла диэлектрических потерь $0,0004\text{--}0,0005$, удельное объемное электрическое сопротивление $> 10^{15}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, электрическая прочность 23 МВ/м . Высокомолекулярные полиизобутилены могут перерабатываться на вальцах, каландрах, шприц-машинах, в прессах только при повышенных температурах $100\text{--}200^\circ\text{C}$, так как при низких температурах переработки происходит механическая деструкция макромолекул. Причем чем выше молекулярная масса полиизобутилена, тем интенсивнее протекает деструкция.

Полиизобутилены способны совмещаться с натуральными и синтетическими каучуками СКБ, СКС, СКИ-3, СКД, пластическими массами, восками, битумами, искусственными смолами и

другими высокомолекулярными соединениями. Отличительной особенностью полиизобутилена является его способность совмещаться с различными минеральными наполнителями и пигментами (сажа, графит, тальк, окись магния, цинковые и титановые белила, мел). При этом введение наполнителей в полиизобутилен приводит к снижению его хладотекучести, повышению прочности и твердости. В отдельных случаях в 100 ч. (масс.) полиизобутилена можно ввести до 1000 ч. (масс.) наполнителя.

В связи с отсутствием в полимерной цепи полиизобутилена двойных связей он не способен вулканизоваться обычной серной вулканизацией. Однако в определенных условиях, под действием перекисной системы вулканизации он может структурироваться с образованием вулканизатов, обладающих высокими физико-механическими свойствами.

Ниже приведена оптимальная рецептура, в ч.(масс.) смесей на основе полиизобутилена:

Полиизобутилен П-200 *	100
Сажа газовая	60
Неозон Д	1
Перекись марганца	4
<i>n</i> -Хинондиок сим	1

*) Молекулярная масса полиизобутилена марки П-200 составляет $(1,72-2,25) \cdot 10^3$ (по Штаудингеру).

Из этих смесей получены вулканизаты со следующими показателями:

Напряжение при удлинении 300%, МПа	4,2
Сопротивление разрыву, МПа	23
Относительное удлинение, %	642
Остаточная деформация, %	52
Эластичность по отскоку, %	9
Твердость по Шору	60

Вулканизаты на основе полиизобутилена сохраняют высокую химическую стойкость к действию кислот и щелочей, однако они набухают в углеводородах, четыреххлористом углероде и минеральных маслах.

Высокомолекулярные полиизобутилены нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, главным образом в смеси с наполнителями, пластмассами, каучуками и другими продуктами.

Полиизобутилен марки П-200 используется для получения антикоррозионных покрытий внутренней поверхности емкостей, резервуаров для хранения кислот, щелочей и других агрессивных сред. Для этой цели наибольший интерес представляют смеси на основе полиизобутилена, графита, сажи, талька и асбеста. Так, антикоррозионный материал марки ПСГ получается смешением

100 ч. (масс.) полиизобутилена, 100 ч. (масс.) газовой сажи и 100 ч. (масс.) аморфного графита.

Высокомолекулярный полиизобутилен в смеси с полиэтиленом или полистиролом широко используется в кабельной промышленности в качестве изоляционного материала. Введение в полиизобутилен полистирола или полиэтилена в определенных соотношениях полностью устраняет его хладотекучесть. Так, изоляционный материал для высокочастотных импульсных кабелей высокого напряжения готовится на основе 20—60% (масс.) полиизобутилена, 10—40% (масс.) полиэтилена, 25—50% (масс.) сажи и 0—5% (масс.) микрокристаллического парафина.

Широко используются полиизобутилены в резиновой промышленности совместно с натуральным и синтетическим каучуками и наполнителями. Резины на основе полиизобутилена имеют достаточно высокие физико-механические показатели, обладают повышенными термостойкостью, озоностойкостью, водо- и газо- непроницаемостью и стойкостью к действию кислот. Такие резины применяются для изготовления водонепроницаемых тканей, плащей, палаток, кислотоупорных шлангов, рукавов, транспортерных лент, а также в качестве защитных средств от агрессивных продуктов.

Хорошо зарекомендовали себя высокомолекулярные полиизобутилены как составные части клеев, паст и связующих. Клеи на основе полиизобутилена применяются для склеивания дерева, металла, стекла, тканей, бумаги, пленок, кожи.

В качестве связующего материала полиизобутилен применяется в производстве линолеума, искусственной кожи и обуви. В строительной технике полиизобутилены используются как тепло- и звукоизолирующий материал.

Краткий перечень областей применения полиизобутилена дает лишь общее представление о путях и возможностях использования этого ценного и перспективного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М., Горяинов В. ЖРХО, 1973, т. 5, с. 302.
2. Бутлеров А. М. ЖРХО, 1877, т. 9, с. 38; ЖРХО, 1879, т. 11, с. 197.
3. Лебедев С. В. Жизнь и труды. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1938.
4. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. Пер. с нем. под ред. И. Я. Фннгрута. Л., Гостоптехиздат, 1962.
5. Катионная полимеризация. Под ред. П. Плеша. М., «Мир», 1966.
6. Evans A. G., Polanyi M. J. Chem. Soc., 1947, p. 252.
7. Evans A. G. J. Appl. Chem., 1951, v. 1, p. 240.
8. Evans A. G., Meadows C. W. Trans. Faraday Soc., 1950, v. 46, p. 327.
9. Evans A. G., Meadows C. W., Polanyi M. Rubb. Chem. Techn., 1947, v. 20, p. 375.
10. Norrish K. G., Russell K. E. Nature, 1947, v. 160, p. 543.
11. Norrish K. G., Russell K. E. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 48, p. 91.
12. Топчиев А. В., Завгородний С. В., Паушкин Я. М. Трехфтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, 1956, 203 с.
13. Beard J. H. e. a. J. Chem. Soc., 1964, p. 2566.

14. *Plesch R. H.* Материалы международного симпозиума по макромолкулярной химии. Хельсинки, 1972, июль.
15. *Zlamal Z., Ambroz Z., Veselý K. J.* Polym. Sci., 1957, v. 24, p. 285.
16. *Тинякова Е. И., Журавлева Т. Г., Куреньгина Т. Н. и др.* ДАН СССР, 1962, т. 144, № 3, с. 592.
17. Бельг. пат. 774794, 1970.
18. *Baccaredda M., Bruzzene M., Cesca S. e. a.* Chim. ind., 1973, v. 55, p. 2.
19. *Kennedy J. P., Gillmann J. K.* Adv. Polym. Sci., 1972, v. 10, p. 1.
20. *Аносов В. И.* Бюлл. по обмену опытом в пром. СК и синт. спирта. Л., Госхимиздат, 1958, вып. 11, с. 14.
21. *Flory P. J.* Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 372.
22. *Thomas R. M., Sparks W. J., Frolich P. K. e. a.* J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 276.
23. *Horrex C., Perkins F. T.* Nature, 1949, v. 163, p. 486.
24. Герм. пат. 697482, 1937.
25. Канад. пат. 463453, 1943.
26. *Домогатская М. И.* Промышленность СК, 1969, № 9—10, с. 11—13; 1970, № 10, с. 15—18.

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством (1—5%) изопрена. Впервые промышленный синтез бутилкаучука был осуществлен в 1941 г. фирмой «Стандарт ойл» (США). В СССР первое промышленное производство было организовано в 1956 г. В настоящее время бутилкаучук производят на ряде заводов синтетического каучука.

Производство бутилкаучука за рубежом осуществлено в шести странах (США, Англии, Франции, Бельгии, Канаде, Японии) по единой технологии, полимеризация проводится в хлористом метиле под действием хлорида алюминия. Общая мощность заводов по производству бутилкаучука за рубежом на 1972 г. составила 427 тыс. т/год. Объем производства бутилкаучука за 1972 г. составил 328 тыс. т/год [3—8].

Несмотря на крупнотоннажное промышленное производство бутилкаучука, этот процесс в литературе освещен недостаточно, хотя и имеется большое число патентов [9].

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА

В НИИМСК проведено исследование основных закономерностей синтеза бутилкаучука в хлористом метиле под действием хлорида алюминия.

Зависимость состава сополимера от состава полимеризуемой смеси (шихты) и конверсии мономеров обычно характеризуется константами сополимеризации. В литературе [10, с. 473] указываются следующие константы сополимеризации для пары изобутилен (M_1)—изопрен (M_2): $r_1 = 2,5 \pm 0,5$, $r_2 = 0,4 \pm 0,1$.

Однако при определении содержания изопрена в полимерах, обогащенных изобутиленом, по уравнению

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

колебания r_1 в пределах $\pm 0,5$ приводят к большой относительной ошибке. Для уточнения значений r_1 использовали способ, основанный на решении преобразованного уравнения (1) на ЭВМ методом подбора r_1 и r_2 , удовлетворяющих экспериментальным данным [11, с. 286]. Найдено, что при полимеризации в хлористом метиле под действием хлорида алюминия при $-100 \pm 2^\circ\text{C}$, $r_1 = 2,25 \pm 0,05$, $r_2 = 0,4 \pm 0,05$.

Используя указанные значения констант сополимеризации и зная исходное содержание мономеров в полимеризуемой смеси, можно рассчитать состав полимера, образующего в любой момент (дифференциальный состав полимера), и средний состав

полимера, получаемого за период времени от начала полимеризации до данной конверсии (интегральный состав полимера). Для примера на рис. 1 приведено содержание связанного изопрена в полимере в зависимости от конверсии мономеров.

Влияние температуры исследовано в пределах от -80 до -100°C (рис. 2). С повышением температуры полимеризации конверсия мономеров повышается, а молекулярная масса полимера прямолинейно понижается*.

При одном и том же количестве катализатора ($10,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л AlCl_3) с повышением содержания мономеров в смеси конверсия понижается, а количество бутылкаучука, приходящееся на 1 моль AlCl_3 , повышается (рис. 3). Зависимость молекулярной массы полимера от содержания мономеров в шихте приведена на рис. 4. Молекулярная масса полимера с изменением концентрации мономеров от 15 до 45% (об.) практически не изменяется или имеет тенденцию к повышению. Такое незначительное изменение молекулярной массы полимера (степени полимеризации) с изменением содержания мономеров в шихте свидетельствует о том, что в этом процессе ограничение растущих цепей молекул полимера происходит главным образом через мономер. Полимер с более низкой молекулярной массой получается при полимеризации шихты, содержащей мономеров 10% (об.) и ниже. Это объясняется, вероятно, тем, что при низком содержании мономеров заметнее проявляется действие примесей в системе, ограничивающих рост полимерной цепи. С повышением конверсии мономеров молекулярная масса бутылкаучука несколько понижается вследствие

* Молекулярную массу полимера определяли по вязкости раствора бутылкаучука в диизобутилене при 20°C и рассчитывали по уравнению: $[\eta] = 3,6 \times 10^{-4} M^{0,64}$.

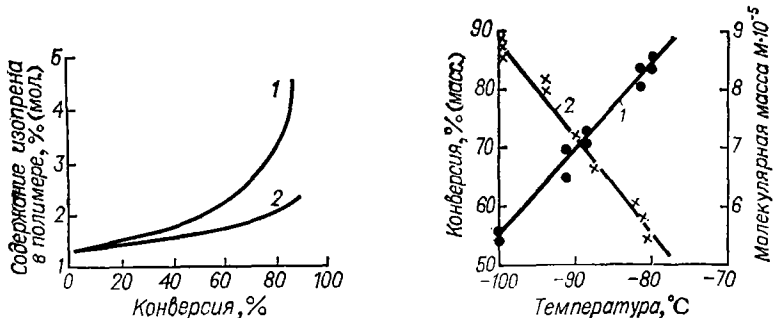


Рис. 1

Зависимость дифференциального (1) и интегрального (2) содержания изопрена от конверсии мономеров в процессе полимеризации 96,91% (мол.) изобутилена и 3,09% (мол.) изопрена.

Рис. 2

Зависимость конверсии мономеров (1) и молекулярной массы (2) бутылкаучука (конверсия 60–80%) от температуры полимеризации.

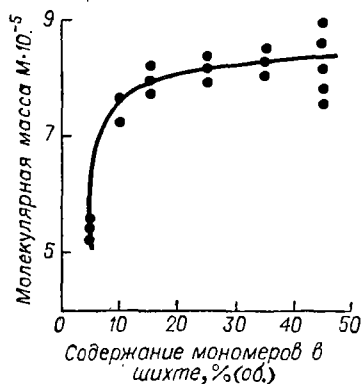
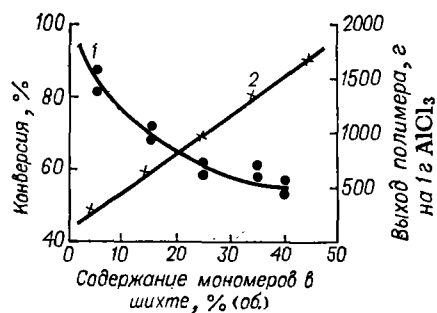


Рис. 3

Зависимость конверсии мономеров (1) и выхода полимера (2) от содержания мономера в шихте (количество $AlCl_3$ на 1 л шихты 0,105 г).

Рис. 4

Зависимость молекулярной массы бутилкаучука от концентрации мономеров в шихте (конверсия мономеров 75–85%, температура $100 \pm 1^\circ C$).

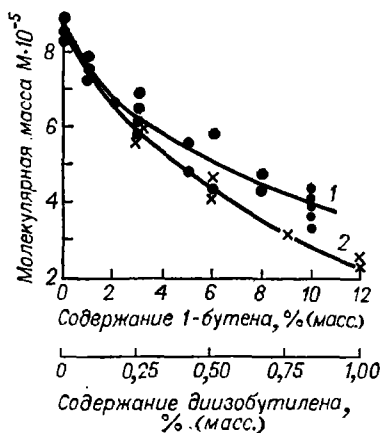
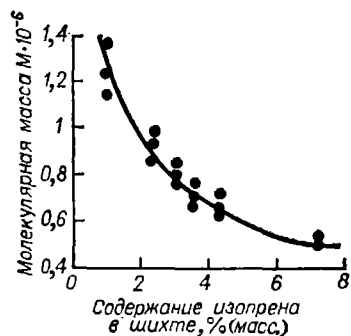


Рис. 5

Зависимость молекулярной массы бутилкаучука от содержания изопрена в шихте (конверсия 40–60%).

Рис. 6

Зависимость молекулярной массы бутилкаучука от содержания в изобутилене 1-бутена (1) и диизобутилена (2).

накопления в мономере изопрена, при этом ненасыщенность бутилкаучука увеличивается.

Для определения влияния содержания изопрена в смеси мономеров на конверсию и молекулярную массу бутилкаучука проводилась сополимеризация смеси изобутилена с изопреном, содержащей изопрена от 0,8 до 7,5% (мол.). При определении зависимости конверсии мономеров от содержания изопрена в смеси мономеров количество катализатора было постоянным. При определении зависимости молекулярной массы от содержания изопрена в смеси мономеров количество катализатора подбиралось таким, чтобы обеспечивалась конверсия мономеров 40—60% (рис. 5).

Конверсия мономеров при постоянных концентрациях катализатора и мономеров в шихте обратно пропорциональна содержанию изопрена (в исследованных пределах). Молекулярная масса полимера с повышением содержания изопрена в мономерах также понижается, а количество катализатора, необходимое для достижения одной и той же конверсии, увеличивается. Это говорит о том, что изопрен является ингибитором полимеризации.

Влияние примесей. Наличие бутенов (1-бутен, 2-бутен) в изобутилене понижает молекулярную массу и выход бутилкаучука. Действие 1- и 2-бутена примерно одинаково. Бутены индукционного периода не вызывают, полимеризация при наличии бутенов протекает более спокойно. Выход полимера при наличии бутенов может быть увеличен повышением количества катализатора.

Наличие диизобутилена в изобутилене резко понижает молекулярную массу бутилкаучука и незначительно уменьшает выход полимера. Выход полимера может быть повышен увеличением количества катализатора. При наличии диизобутилена в системе полимеризации начинается после достижения определенного отношения катализатора к диизобутилену и затем протекает очень активно. На рис. 6 показано влияние 1-бутена и диизобутилена на молекулярную массу полимера.

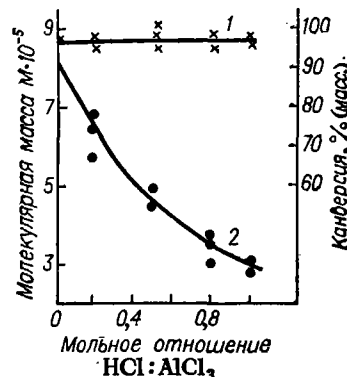


Рис. 7
Влияние хлористого водорода на конверсию мономеров (1) и молекулярную массу (2) каучука.

Хлористый водород может образоваться вследствие гидролиза хлорида алюминия под действием влаги, находящейся в хлористом метиле и поглощенной хлоридом алюминия при контакте с воздухом. При наличии хлористого водорода в растворе катализатора полимеризация при контакте катализатора с шихтой начинается очень энергично с образованием частиц полимера, склонных к агломерации. С повышением содержания хлористого водорода в полимеризационной системе резко снижается молекулярная масса образующегося полимера. На рис. 7 приведена зависимость молекулярной массы бутилкаучука от отношения $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ в растворе катализатора.

Выход полимера при наличии HCl в растворе катализатора при отношении $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ до 0,2 или в шихте до 0,8 не изменяется, но при увеличении значений указанных отношений снижается. Понижение выхода в этом случае, вероятно, связано с адсорбцией катализатора агломерированными частицами полимера.

Диметиловый эфир является сопутствующим продуктом при получении хлористого метила, кроме того, диметиловый эфир может образоваться при гидролизе хлористого метила на стадиях переработки возвратных продуктов. Влияние диметилового эфира в полимеризуемой смеси на молекулярную массу полимера и конверсию мономеров показано на рис. 8. Диметиловый эфир резко снижает молекулярную массу полимера и сильно понижает конверсию мономеров (при постоянной дозировке катализатора).

Аммиак и амины с хлоридом алюминия способны образовывать комплексы. При наличии аммиака или аминов наблюдается

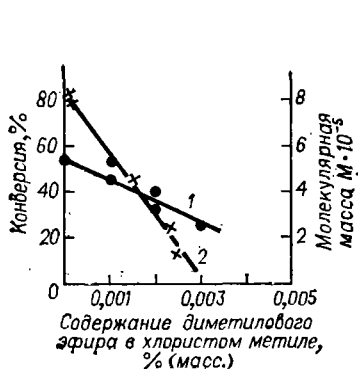
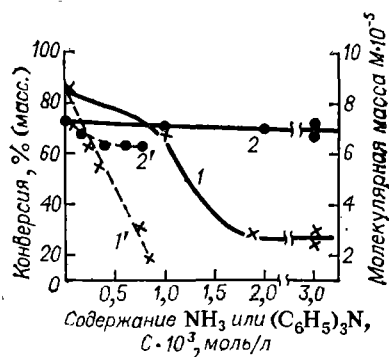


Рис. 8

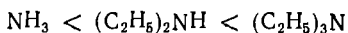
Влияние диметилового эфира на конверсию мономеров (1) и молекулярную массу (2) бутилкаучука.

Рис. 9

Влияние аммиака (—) и трифениламина (---) на конверсию мономеров (1, 1') и молекулярную массу (2, 2') бутилкаучука.



снижение выхода и молекулярной массы полимера (рис. 9). Их влияние на полимеризацию увеличивается в следующем порядке:



ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛКАУЧУКА

Технологическая схема получения бутилкаучука приведена на рис. 10. Охлажденную (примерно до -95°C) шихту — смесь изобутилена, изопрена и ректификата CH_3Cl — подают в нижнюю часть полимеризатора 10, в котором поддерживают с помощью жидкого этилена температуру около -100°C . В аппарате 6 готовят раствор AlCl_3 в CH_3Cl , который после охлаждения до температуры примерно -90°C также подают в нижнюю часть полимеризатора 10. Шихта и раствор катализатора поступают в полимеризатор непрерывно, вытесняя соответствующий объем реакционной смеси, содержащей 10—14% полимера, 4—8% мономеров и CH_3Cl . Реакционную смесь подают в водный дегазатор 11, в котором поддерживают постоянный уровень воды с температурой примерно 70°C . В дегазаторе 11 испаряется основная часть мономеров и CH_3Cl ; в вакуумном дегазаторе 13, куда затем поступает бутилкаучук с водой, удаляют остатки мономеров и CH_3Cl . Для предотвращения слипания частиц бутилкаучука в дегазаторы вводят до 2% (от массы каучука) стеарата кальция, а также до 0,3% противостарителя в виде водной суспензии. Из вакуумного дегазатора 13 каучук с водой подают на установку выделения, сушки и обработки. Сушку проводят в воздушной сушилке 39 при температуре воздуха 110 — 120°C или в отжимном червячном прессе (на рисунке не показан). Перед сушкой в воздушной сушилке крошку бутилкаучука отделяют от воды на барабанном вакуум-филт্রে 38. Влажность бутилкаучука, поступающего в сушилку, 40—50%, после сушилки около 0,5%. Поверхность ленточного транспортера во избежание прилипания каучука опрыскивают касторовым маслом или эмульсией силиконового масла. Нагретый бутилкаучук поступает в шприц-машину 40, из которой выходит в виде ленты. На вальцах 42 с температурой валков 110 — 120°C из бутилкаучука удаляются остатки влаги и других летучих продуктов.

При сушке бутилкаучука в отжимном червячном прессе каучук с водой поступает из дегазатора 13 на вибрационное сито, где крошка каучука отделяется от воды, а затем в пресс, где под вакуумом при 140 — 155°C вода удаляется из бутилкаучука практически полностью.

Как уже указывалось, процесс чувствителен к ничтожным количествам примесей кислородсодержащих соединений, обрывающих растущую цепь и снижающих молекулярную массу сополимера, поэтому к мономерам и растворителям предъявляют высокие требования по содержанию в них примесей.

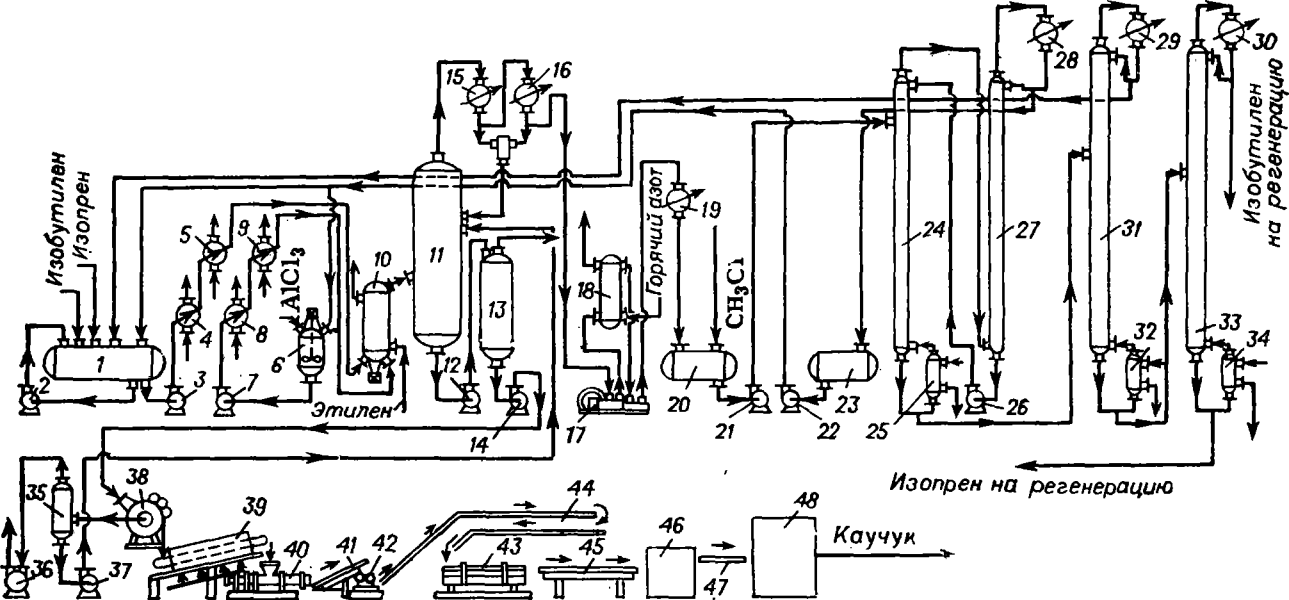


Рис. 10
Технологическая схема получения бутилкаучука:

1—емкость для приготовления шихты; 2, 3, 7, 12, 14, 21, 22, 26, 37—насосы; 4, 5, 8, 9, 15, 16, 19—холодильники; 6—аппарат для приготовления раствора катализатора; 10—полимеризатор; 11—водный дегазатор; 13—вакуумный дегазатор; 17—компрессор, 18—осушитель; 20—емкость для приема возвратных продуктов; 23—емкость для ректификата CH_3Cl ; 24, 27, 31, 33—ректификационные колонны; 25, 32, 34—кипятильники; 28, 29, 30—дефлегматоры; 35—вакуум-ресивер; 36—вакуум-насос; 38—вакуум-фильтр; 39—сушилка; 40—шприц-машина с профилирующей головкой; 41, 45, 47—конвейеры; 42—валцы; 43—резательно-брикетующая машина; 44—охлаждающий конвейер; 46—машина для автоматической улаковки брикетов в полиэтиленовую пленку; 48—машина для укладки брикетов в контейнеры.

В макромолекуле бутилкаучука изопреновые звенья расположены беспорядочно и практически все присоединены в положении 1,4 [12, 13].

Благодаря небольшому содержанию двойных связей бутилкаучук стоек к действию кислорода. Соли металлов переменной валентности (Cu, Mn, Fe) оказывают незначительное влияние на стойкость каучука [14]. При воздействии ближнего УФ-света или ионизирующих излучений он сильно разрушает. Для стабилизации в него вводят до 0,5% антиоксиданта (неозона Д, НГ-2246, ионола). Бутилкаучук легче растворяется в углеводородах жирного ряда, чем в ароматических, нерастворим в спиртах, в эфирах, кетонах, диоксане, этилацетате и растворителях, содержащих амино- и нитрогруппы. Ниже приведены некоторые физические свойства бутилкаучука [15]:

Плотность при 16—27 °С, кг/м ³	920
Показатель преломления n_D^{25}	1,5078—1,5081
Температура стеклования, °С	—69
Плотность энергии когезии, МДж/м ³	271
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,94
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,091
Коэффициент газопроницаемости $P \cdot 10^{18}$, м ² /(с·Па)	
H ₂	54,3
O ₂	9,77
N ₂	2,44
Коэффициент диффузии для O ₂ $D \cdot 10^6$, см ² /с	0,08
Коэффициент растворимости газов $K \cdot 10^6$, Па ⁻¹	
H ₂	0,36
O ₂	1,20
N ₂	0,54
Диэлектрическая проницаемость при частоте	
1 кГц	2,30—2,35
50 МГц	2,2—2,3
1,3 ГГц	2,12
Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	
1 кГц	5—9
50 МГц	3—9
1,3 ГГц	4

В таблице даны технические требования для основных марок каучука (см. стр. 350).

Изготовление резиновых смесей из бутилкаучука, их каландрование, шприцевание и формование проводят на обычном оборудовании [16, 17]. Применение процессов каландрования и шприцевания возможно только для смесей, содержащих не менее 20—40% наполнителей.

Для вулканизации используют вулканизирующие агенты, применяемые для высоконепредельных каучуков [16—19], исключая перекиси. Вулканизацию проводят с более активными ускорителями и при более высоких температурах. При вулканизации с помощью доноров серы, например, дитиоморфолина в сочетании с тиурамом,

Показатели	БК-0845ТД	БК-1040Т	БК-1645Т	БК-1675Т	БК-2045Т
<i>Каучук</i>					
Вязкость по Муни					
Б-1-8-100	45±4	42±4	45±4	—	45±4
Б-1-8-125	—	—	—	52±5	—
Непредельность, % (мол.)	0,8±0,2	1,0±0,2	1,6±0,2	1,6±0,2	2,0±0,2
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Содержание, %					
зола, не более	0,35	0,4	0,35	0,4	0,4
неозона Д	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3
<i>Вулканизат *</i>					
Напряжение при удлинении 400%, МПа, не менее	—	—	—	8,0	7,5
Сопротивление разрыву, МПа, не менее	18	18	18	19,5	18
Относительное удлинение, %, не менее	750	750	600	600	600
Остаточное удлинение, %, не более	60	60	60	60	65

* Состав резиновой смеси (в ч.): каучук — 100; стеарин — 3; окись цинка — 4; каптакс — 0,65; тиурам — 1,3; сажа ДГ-100 — 50; сера — 2. Продолжительность вулканизации при 143 °С для марок БК-2045Т 40 мин, для остальных марок 60 мин.

теплостойкость вулканизатов существенно повышается. Вулканизация бутилкаучука *n*-хинондиоксидом и его производными идет только в присутствии окислителей (двуокиси марганца, двуокиси свинца и др.). В присутствии двуокиси свинца вулканизацию можно проводить при комнатной температуре. Хиноидные вулканизаты обладают высокой теплостойкостью. Вулканизация бутилкаучука диметилалкилфенолформальдегидными смолами (смолой 101 К, фенофором О, фенофором Б, амберолом ST-137 и др.) позволяет получать теплостойкие изделия. В качестве активаторов смоляной вулканизации обычно используются хлорсодержащие полимеры (хлорсульфополиэтилен, полихлоропрен) в присутствии окиси цинка. Для улучшения некоторых характеристик вулканизатов могут использоваться комбинации бутилкаучука с этилен-пропиленовым каучуком (улучшение морозостойкости), хлоропреновым каучуком, хлорсульфополиэтиленом (повышение термостабильности), полиэтиленом (улучшение химической стойкости).

Физико-механические свойства вулканизатов, их стойкость к старению и воздействию агрессивных сред в значительной степени определяются типом полимера. Например, сопротивление разрыву ненаполненных вулканизатов повышается при увеличении вязкости по Муни и уменьшении непредельности бутилкаучука. Способность бутилкаучука к кристаллизации при растяжении обуславливает получение вулканизатов с высокой прочностью без применения

наполнителей (сопротивление разрыву до 24 МПа). При введении наполнителей в бутилкаучуки с неопределенностью до 1,5% (мол.) прочность вулканизатов (в сравнении с прочностью ненаполненных вулканизатов) не изменяется или снижается. В этом отношении наполнители более эффективны в бутилкаучуках с неопределенностью более 1,8% (мол.). Наполнители повышают модули, сопротивление раздиру, твердость, температуро-, тепло- и износостойкость резин.

Изделия из бутилкаучуков (особенно из каучуков с низкой неопределенностью) обладают хорошей стойкостью к действию различных агрессивных сред. Ниже приведена химическая стойкость вулканизатов бутилкаучука в некоторых агрессивных средах:

	Температура среды, °C	Оценка стойкости
Азотная кислота 70%-ная	50	±
Ацетон 100%-ный	20	+
Бензин, керосин, мазут	20	—
Бромистый водород 40%-ный	20	—
Вода (пресная, морская, перегретая)	125	+
	175	—
Иод (водный)	30	+
Масла гидравлические	20	±
Масло касторовое	65	+
Масло кукурузное, льняное	65	—
Метилэтилкетон 100%-ный	20	+
Муравьиная кислота 20%-ная	70	±
Окислы азота	100	±
Окислы серы	20	±
Перекись водорода 30%-ная	20	+
Рыбий жир	20	—
Серная кислота 70%-ная	70	+
Сероводород 100%-ный	80	+
Соляная кислота 20%-ная	70	±
Уксусный ангидрид концентрированный	70	±
Уксусная кислота концентрированная	70	±
Фенол, бутилфенол	20	+
Фтор	20	±
Фтористый водород 15%-ный	70	+

Примечание. Обозначения: + — устойчивы в течение нескольких лет; ± — устойчивы при периодическом или кратковременном (до нескольких месяцев) воздействии; — — неустойчивы.

Резины из бутилкаучука отличаются высокой теплостойкостью, особенно полученные вулканизацией каучуков смолами и *n*-хинондиоксидом. Теплостойкость вулканизатов улучшается при увеличении неопределенности каучука до 2% (мол.).

Из углеводородных эластомеров бутилкаучук выделяется выдающейся газонепроницаемостью. Наилучшие результаты получаются при больших дозировках наполнителей и минимальных количествах пластификаторов.

Вулканизаты бутилкаучуков имеют низкую эластичность по этскоку (8—10%) при комнатной температуре. Их эластичность значительно возрастает при повышении температуры до 70—100 °C

и приближается к эластичности резин из СКС. Эластические свойства при минусовых температурах повышаются с увеличением степени вулканизации. Поэтому из бутилкаучука с более высокой непредельностью можно получить более эластичные на морозе резины. Существенное улучшение эластичности при низких температурах наблюдается при введении нафтенных или парафиновых масел, сложнэфирных пластификаторов, а также этил-пропиленовых каучуков.

Вулканизаты бутилкаучука обладают прекрасными амортизационными свойствами.

Важнейшая область применения бутилкаучука — производство автомобильных камер. Такие камеры в 8—10 раз превосходят по воздухопроницаемости камеры из натурального каучука. Диафрагмы форматоров-вулканизаторов в основном изготавливаются на основе бутилкаучука. В шинной промышленности США потребление бутилкаучука составляет более 70% общего потребления этого каучука.

Теплостойкость вулканизатов бутилкаучука позволяет широко использовать бутилкаучуки, в основном каучуки с непредельностью выше 1,6% (мол.), в производстве паропроводных рукавов и транспортерных лент, эксплуатируемых при высоких температурах. Химическая стойкость бутилкаучуков обуславливает его применение для обкладки валов, гуммирования химической аппаратуры, изготовления кислотостойких перчаток, рукавов для перекачивания агрессивных агентов. Благодаря сочетанию химической стойкости, газонепроницаемости, атмосферо- и водостойкости бутилкаучук используют для изготовления прорезиненных тканей различного назначения. Стойкость вулканизатов из бутилкаучука к набуханию в молоке и пищевых жирах позволяет использовать его для изготовления деталей доильных аппаратов и других резиновых изделий, соприкасающихся при эксплуатации с пищевыми продуктами.

Сочетание высоких диэлектрических свойств, водо- и озоностойкости позволяет широко использовать бутилкаучук для изготовления изоляции кабелей высокого и низкого напряжения.

ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ БУТИЛКАУЧУКИ

Галогенированные бутилкаучуки — это продукты взаимодействия бутилкаучука с хлором или бромом, содержащие около одного атома галогена на изопреновое звено. Галогенированные бутилкаучуки, сохраняя все ценные свойства бутилкаучука, имеют ряд преимуществ, основными из которых являются совулканизация с высоконепредельными каучуками, высокая скорость вулканизации, возможность получения теплостойких резин с относительно простыми вулканизирующими группами.

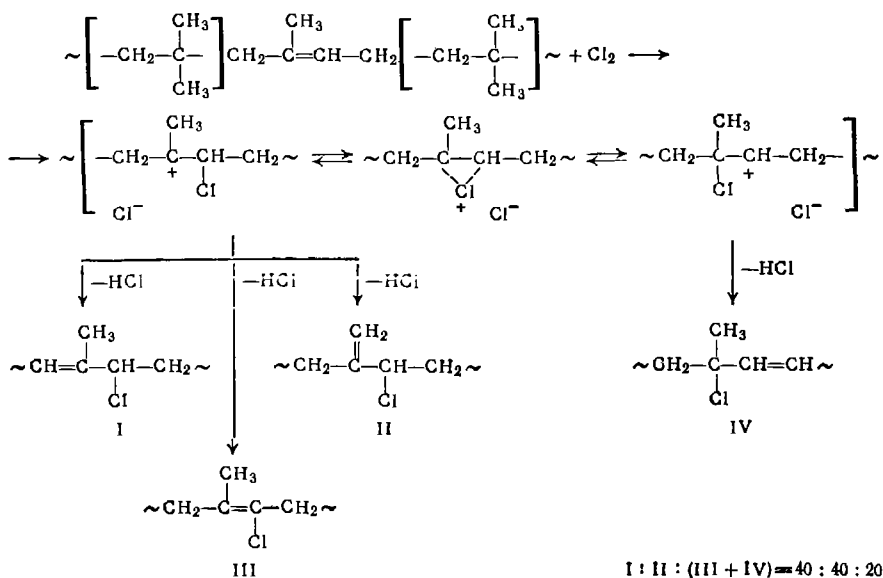
Промышленное получение галогенированных бутилкаучуков осуществляется обработкой раствора бутилкаучука в гексане хлором или бромом при интенсивном перемешивании с последующей

нейтрализацией выделившегося галогеноводорода. Количество галогена тщательно дозируется. Растворитель удаляется водной дегазацией. Для повышения стабильности галогенированных бутилкаучуков при хранении и переработке в них вводят кроме антиоксидантов стеарат кальция или смесь стеарата кальция и соединения, содержащего эпоксидные группы [20].

Хлорбутилкаучук содержит 1,1—1,3% хлора, присоединенного, главным образом, в α -положении к двойной связи изопреновых звеньев макромолекул. В хлорбутилкаучуке сохраняется около 75% непердельности исходного бутилкаучука.

Бромбутилкаучук содержит около 2% брома, 90% которого находится в α -положении к двойным связям изопреновых звеньев.

Механизм галогенирования на примере реакции с хлором можно представить следующим образом:



$$\text{I} : \text{II} : (\text{III} + \text{IV}) = 40 : 40 : 20$$

Галогенирование увеличивает реакционную способность двойных связей и, кроме того, приводит к возникновению в молекулах новых реакционных центров. Для галогенированных каучуков можно использовать вулканизующие системы, эффективные для структурирования обычного бутилкаучука. Разработано также значительное число систем вулканизации, реагирующих с аллильным хлором или бромом. Эффективным вулканизующим агентом галогенированных бутилкаучуков является окись цинка [18—20]. Отличительной особенностью бессерных вулканизаторов галогенированных бутилкаучуков является высокая теплостойкость.

Благодаря повышенной активности двойных связей и наличию дополнительной реакционности, высоконепердельные каучуки не мешают вулканизации галогенированных каучуков, что позволяет

получить желаемое сочетание свойств бутилкаучука и других каучуков. Резины на основе хлорбутилкаучука и, особенно, бромбутилкаучука имеют высокую прочность связи с резинами из высоко-непределных каучуков.

В шинной промышленности галогенированные бутилкаучуки используют для изготовления герметизирующего слоя бескамерных шин, боковин радиальных шин, автокамер для тяжелых условий эксплуатации, в клеевых композициях. Галогенированные бутилкаучуки могут с успехом использоваться для получения разнообразных высококачественных резинотехнических изделий, в частности теплостойких транспортерных лент, химостойких обкладок емкостей, пробок для укупорки фармацевтических препаратов [20].

НОВЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ БУТИЛКАУЧУКА

В последнее десятилетие в мировой практике резко изменилось направление исследований в области синтеза бутилкаучука. Период 1960—1973 гг. характеризуется большим числом работ, связанных с поиском новых каталитических систем. Как правило, один из компонентов этих систем — это алюминийорганические соединения. В большинстве описанных в патентах изобретений синтез бутилкаучука осуществляется в среде хлористого метила при низкой температуре ($-100 \div -60^\circ\text{C}$). Наиболее активно исследования в этом направлении ведутся в Японии, США, Италии и других странах [21].

В НИИМСК разработан новый процесс получения бутилкаучука. Процесс полимеризации проводится в углеводородном растворителе в присутствии комплексного катализатора на основе алюминийорганического соединения при $-60 \div -90^\circ\text{C}$ [22]. Продолжительность непрерывной полимеризации между промывками реактора составляет около 10 сут. Полимеризат содержит до 12% полимера. Полимер выделяется и сушится обычными способами. Пары растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров, образующиеся при выделении полимера, конденсируются. Конденсат подвергается отмывке водой, сушке и ректификации. Очищенные продукты вновь используются в процессе полимеризации. Бутилкаучук, полученный по новой технологии, не отличается от бутилкаучука, выпускаемого нашей промышленностью и фирмами «Полисар» и «Эссо».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хэм Д. Сополимеризация. Пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова. М., «Химия», 1971. 615 с.
2. Пат. США 2356128, 2356129, 1944.
3. Chem. Age, 1972, v. 104, № 2754, p. 26.
4. Ind. Gomma, 1971, v. 15, № 7, p. 41—54.
5. Hydrocarbon Proc., 1972, v. 51, № 6, p. 11, 16.
6. Europ. Chem. News, 1972, v. 166, № 3, p. 9.

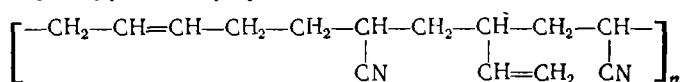
7. *Rubb. Stat. Bull.*, 1973, v. 27, № 9, p. 23.
8. *Japan Chem. Week*, 1972, v. 13, № 624, p. 3.
9. *Щербакова Н. В., Мартынова Е. Г.* Синтез бутылкачука. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966. 50 с.
10. *Плеш П.* Катионная полимеризация. Пер. с англ. под ред. С. С. Медведева. М., «Мир», 1966. 584 с.
11. *Березин И. С., Жидков Н. П.* Методы вычисления. Т. II. М., «Наука», 1900. 320 с.
12. *Rehner J.* *Ing. Chem.*, 1944, v. 10, № 1, p. 46.
13. *Chen H. Y., Field J. E.* *J. Polym. Sci.*, 1958, Ser. B, v. 6, p. 501.
14. *Lee L. H.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, v. 10, № 11, p. 1699.
15. Синтетический каучук. Под ред. Г. С. Уитби и др. Пер. с англ. под ред. И. В. Гармонова. Л., Госхимиздат, 1957. 998 с.
16. *Пенн В. С.* Технология переработки синтетических каучуков. Пер. с англ. под ред. Э. Я. Девирц. М., «Химия», 1964. 404 с.
17. *Ронкин Г. М.* Свойства и применение бутылкачука. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 96 с.
18. Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера и С. Съетуна. Пер. с англ. А. А. Донцова. М., «Химия», 1967. 428 с.
19. *Гофман В.* Вулканизация и вулканизирующие агенты. Пер. с нем. под ред. И. Я. Поддубного. Л., «Химия», 1968. 464 с.
20. *Шмарлин В. С., Бугров В. П., Тимофеева Л. С. и др.* Синтез, свойства и применение модифицированных бутылкачуков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 79 с.
21. Пат. США 3205205, 1965; 32331247, 3349065, 1966; 3361725, 1965; 3426007, 1965; 3560458, 3560459, 1971; 3725371, 1973; яп. пат. 232, 19913, 1966; 274, 27416, 1968; пат. ПНР 50055, 1964; пат. ЧССР 147036, 147037, 1973.
22. Бельг. пат. 793331, 1973; пат. ГДР 104985, 1974.

Основной особенностью бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) является наличие полярных нитрильных групп, которые придают ему специфические свойства. Из них главными являются: стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенное сопротивление тепловому старению.

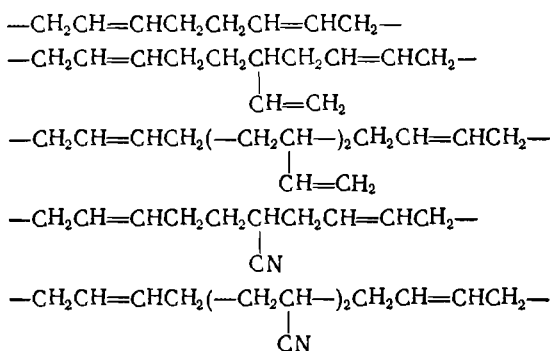
БНК — продукт сополимеризации бутадиена и акрилонитрила. Макромолекулы каучука состоят из статистически распределенных звеньев бутадиена и акрилонитрила с преобладанием *транс*-звеньев бутадиена [1]:

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

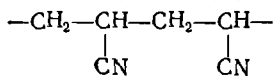
Структурная формула БНК:



По данным озонлиза макромолекулы БНК построены из следующих участков [2]:



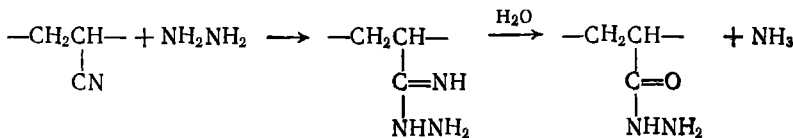
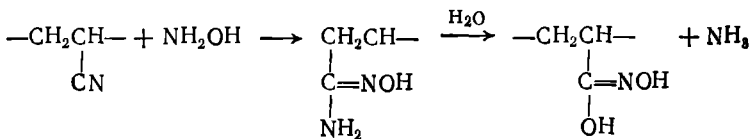
Две молекулы акрилонитрила в каучуке соединяются посредством α -углерода к β -углероду:



Физические и химические свойства каучуков определяются содержанием в них акрилонитрила. С увеличением содержания последнего повышается плотность, понижается температура стекло-

Содержание акрилонитрила, %	18	26	40
Плотность при 25 °С, кг/м ³	943	962	986
Температура стеклования, °С	-55	-42	-32
Диэлектрическая проницаемость	6,4	10,2	12,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	$6,5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,205	0,310	0,315
Электрическая прочность, МВ/м	18	17	15

Натуральный каучук	292,7
Бутадиен-стирольный каучук (около 25% стирола)	307
Бутадиен-нитрильный каучук с содержанием акрилонитрила	
20%	363,3
25%	378
40%	405,7



по сравнению с бутадиен-стирольными каучуками БНК характеризуются более высокой стойкостью к действию кислорода [5].

С увеличением содержания в каучуке акрилонитрила возрастает его склонность к структурированию. Для СКН-18 в начале окисления незначительно преобладает процесс деструкции, а затем протекает процесс структурирования. Для СКН-40 на всех стадиях окисления основным является структурирование [6]. Под действием облучения БНК структурируется меньше по сравнению с БСК.

СИНТЕЗ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

В производстве БНК используется бутадиен того же качества, что и в производстве бутадиен-стирольных каучуков. Акрилонитрил применяется с концентрацией выше 99%. Он получается различными способами, из которых важное значение приобрел синтез его из пропилена, аммиака и кислорода. Акрилонитрил характеризуется следующими свойствами: т. кип. $77,3^{\circ}\text{C}$, растворимость в воде 7,3%, растворимость воды в акрилонитриле 3,1%. Не содержащий посторонних примесей акрилонитрил устойчив к окислению на воздухе и нагреванию. Как технический продукт хранится в присутствии гидрохинона, β -нафтола и др. Двойная связь акрилонитрила обладает высокой реакционной способностью, обусловленной ее поляризацией цианогруппой, атом азота которой смещает π -электроны двойной связи и понижает ее электронную плотность. Благодаря поляризующему влиянию цианогруппы акрилонитрил обладает способностью к полимеризации и сополимеризации [7, 8].

В производстве каучуков сополимеризация бутадиена с акрилонитрилом проводится в водных эмульсиях под влиянием соединений, распадающихся на свободные радикалы.

В качестве эмульгаторов применяются калиевые и натриевые соли природных и синтетических жирных кислот и диспропорционированной канифоли, алкилсульфонат натрия и др. Этими эмульгаторами заменяется некаль (натриевая соль дибutilнафталинсульфокислоты), применяющийся в производстве бутадиеннитрильных каучуков. Выбор эмульгатора обусловлен его доступностью, способностью обеспечивать необходимую скорость полимеризации, устойчивостью латекса на всех стадиях технологии производства и способностью биологически разлагаться при очистке сточных вод. Применяемые анионоактивные эмульгаторы не оказывают влияния на микроструктуру каучука. Бутадиен-нитрильный каучук СКН-18, полученный при 30°C с применением некаля, алкилсульфоната натрия и калиевого мыла синтетических жирных кислот, имеет одну и ту же микроструктуру: *транс*-1,4-звеньев 60,0—63,8%, *цис*-1,4-звеньев 26,2—30,2% и 1,2-звеньев 8,0—11% [9].

В качестве инициатора полимеризации при 30°C применяется персульфат калия, в качестве активатора — триэтаноламин. Для получения каучуков при 5°C применяется обратимая окислитель-

но-восстановительная система: трилоновый комплекс железа — ронгалит — гидроперекись (см. гл. 6).

Полимеризация бутадиена с акрилонитрилом проводится в щелочной эмульсии, в которой при одновременном повышении pH, температуры и продолжительности процесса акрилонитрил может частично подвергаться гидролизу. При получении каучука СНК-18 при 30°C в течение 24 ч потери акрилонитрила составляют около 5%. В то же время при кратковременном нагревании латекса до 80°C при отгонке из него мономеров потери акрилонитрила составляют только 0,06%.

Для поддержания pH раствора эмульгатора в процессе полимеризации применяется буфер — пирофосфат натрия.

Константы сополимеризации бутадиена и акрилонитрила при 50°C составляют для бутадиена $r_1 = (0,35 \div 0,40) \pm (0,01 \div 0,02)$, для акрилонитрила $r_2 = (0,04 \div 0,05) \pm 0,01$, а при 5°C соответственно $r_1 = 0,18 \pm 0,08$, $r_2 = 0,02-0,03$ [10].

При отношении мономеров акрилонитрил: бутадиен = $(40 \pm \pm 2) : (60 \pm 2)$ в полимеризуемой смеси образующийся сополимер имеет такой же состав. В других случаях состав сополимера отличается от состава смеси мономеров — содержание акрилонитрила в каучуке в процессе полимеризации является переменным. При содержании 15 ч. (масс.) акрилонитрила в исходной смеси с бутадиеном сополимер содержит следующие количества акрилонитрила [11] в зависимости от конверсии мономеров:

Конверсия мономеров, %	30	50	60	70
Содержание акрилонитрила в сополимере, %	24	22	21	20

Сополимеризация бутадиена с акрилонитрилом протекает по механизму радикальной полимеризации (см. гл. 6).

Многотоннажное производство БНК осуществляется преимущественно по непрерывной технологической схеме, принятой в производстве бутадиен-стирольного каучука (см. гл. 11). Отдельные типы БНК, потребляемые в небольших количествах, выпускаются периодическим способом.

Полимеризация доводится до конверсии мономеров около 70%, после чего в латекс вводится стоппер, в качестве которого применяются гидрохинон, полисульфид натрия, диметилдитиокарбамат натрия и др.

Экспериментально установлено, что в отсутствие регулятора молекулярной массы и ММР уже при конверсии мономеров 5% образуется разветвленный, практически нерастворимый полимер. Поэтому, как и в случае получения других эмульсионных каучуков, в полимеризуемую систему вводят регулятор, чаще всего дипроксид или третичный додецилмеркаптан [12].

Дробное введение регуляторов в полимеризуемую систему позволяет получать БНК с требуемым комплексом свойств при высоких конверсиях мономеров (до 70—85%). При этом возможно наличие в жестких каучуках 10—20% рыхлого геля (с высокой

степенью набухания), легко перерабатывающегося и не оказывающего влияния на свойства резин [13].

Отгонка мономеров из латекса может проводиться в прямоточных колоннах с водяным паром под вакуумом и в противоточных колоннах с предварительным удалением основной части бутадиена.

Агрегативная устойчивость латексов БНК ниже по сравнению с латексами бутадиен-стирольного каучука и существенно зависит от температуры, что вызывает необходимость проведения отгонки незаполимеризовавшихся мономеров при более низких температурах и более сильном разбавлении.

В латекс, освобожденный от мономеров, вводится антиоксидант. В качестве антиоксидантов применяются: неозон Д, ионол, антиоксидант 2246 и др.

Выделение БНК из латексов основано на тех же технологических приемах и теоретических положениях, что и для БСК. Однако наличие в латексе и в полимере высокополярного акрилонитрила отражается на агрегативной устойчивости системы. Размер частиц в латексе зависит от типа эмульгатора и находится в пределах 120—60 нм.

Пороги коагуляции латексов БНК зависят от содержания акрилонитрила и эмульгатора в системе полимеризации. Необходимая устойчивость латексов к механическим воздействиям достигается при содержании эмульгатора 3 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров. При этом расход для коагуляции хлорида натрия весьма высок. Применение солей двухвалентных металлов (Ca^{++} , Mg^{++}) способствует образованию нерастворимых в воде, но растворимых в полимере солей эмульгатора, замедляющих вулканизацию резиновых смесей из БНК.

Снижение расхода хлорида натрия на коагуляцию достигается применением смеси эмульгаторов — алкилсульфоната и канифольного мыла или мыла жирных кислот. При этом количество канифольного мыла, обеспечивающего оптимальные условия коагуляции, зависит от полярности полимера и в смеси с алкилсульфонатом изменяется от 80—85% для СКН-18 до 30—35% для СКН-40. Расход соли существенно сокращается также при осуществлении рецикла серума, при введении в латекс веществ, способствующих агрегации латексных частиц за счет десорбции или химического связывания эмульгатора (например, столярного клея) [14], при проведении коагуляции в оптимальном диапазоне (для данной смеси эмульгаторов) кислотности среды (рН).

С учетом влияния температуры на способность БНК к структурированию, условия сушки должны обеспечивать минимум возможности протекания этого нежелательного процесса. В воздушные сушилки каучук поступает в виде ленты с влажностью 40—50%. Температура сушки не более 130 °С, продолжительность 1,0—1,5 ч. При сушке в червячных прессах каучук предварительно отжигается до содержания влаги 10—12%. Температура сушки 160—165 °С, продолжительность — несколько секунд.

АССОРТИМЕНТ И СВОЙСТВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

В СССР и за рубежом выпускается широкий ассортимент БНК. Марки каучука различаются содержанием акрилонитрила, пласто-эластическими свойствами, температурой полимеризации (5 и 30 °С), типом антиоксиданта, выпускной формой. Каучуки делятся на группы с очень высоким (42—53%), высоким (35—41%), средневысоким (31—34%), средним (24—30%) и низким (17—23%) содержанием акрилонитрила. В СССР выпускаются БНК всех перечисленных групп.

По пласто-эластическим свойствам БНК делятся на жесткие (вязкость по Муни 70, жесткость 12 Н), мягкие (вязкость по Муни 40—70, жесткость 7—12 Н) и очень мягкие (вязкость по Муни ниже 40, жесткость 7 Н). В СССР выпускают как жесткие, так и мягкие каучуки (табл. 1).

В последние годы некоторые фирмы начали производить очень мягкие каучуки, предназначенные для получения смесей с высокой текучестью для переработки под давлением и при плунжерном формовании.

Кроме того, выпускаются поперечносшитые, модифицированные поливинилхлоридом, карбоксилсодержащие, изопрен-нитрильные и другие низкомолекулярные жидкие каучуки с функциональными группами и без них. Известно 5 типов жидких БНК.

Лучшие технологические свойства имеют мягкие каучуки и каучуки низкотемпературной полимеризации. Мягкие каучуки подвергают пластикации в значительно меньшей степени и не во всех случаях.

Таблица 1

Ассортимент БНК, выпускаемых в СССР

Марка	Содержание НАК, %	Жесткость, Н	Антиоксидант
<i>Высокотемпературная полимеризация</i>			
СКН-18	17—20	17,5—21,5	Неозон Д
СКН-18М	17—20	7,5—11,5	»
СКН-18МП	17—20	7,5—11,5	Антиоксидант 2246
СКН-26	27—30	17,5—11,5	Неозон Д
СКН-26М	27—30	6—9	»
СКН-26МП	27—30	6—9	Антиоксидант 2246
СКН-40	36—40	17,5—21,5	Неозон Д
СКН-40М	36—40	7,5—11,5	»
СКН-50М	46—53	6,5—10,5	»
<i>Низкотемпературная полимеризация</i>			
СКН-26АКС	27—30	45—55 *	Неозон Д
СКН-40АКС	36—40	45—55 *	»

* Значение вязкости по Муни.

Наиболее эффективным методом пластикации является метод механической пластикации на вальцах при низкой температуре ($30-40^{\circ}\text{C}$). Пластикацию целесообразно проводить в две стадии, при этом достигается более эффективная деструкция каучука. С увеличением содержания акрилонитрила скорость пластикации растет.

Резиновые смеси из БНК характеризуются пластичностью по Карреру и бывают следующих типов: мягкие ($0,51-0,70$); средней жесткости ($0,36-0,50$); жесткие ($0,21-0,35$); повышенной жесткости ($0,11-0,20$); особо жесткие ($0,03-0,10$). Изготавливают в основном жесткие, повышенной жесткости и особо жесткие резиновые смеси.

Ввиду специфического поведения БНК при переработке, особенно в условиях высоких температур, рекомендуются следующие режимы смешения: для мягких смесей с пластичностью $0,50-0,70$ и смесей средней жесткости с пластичностью $0,36-0,05$ смешение в резиносмесителях вместимостью 45 и 140 л по одностадийному режиму при температуре не выше 130°C . Серу вводят в начале смешения в виде маточной смеси с наполнителем, а мягчители — раздельно. В том случае, если температура не превышает 130°C , целесообразно проведение одностадийного смешения, выше 130°C — двухстадийного. В первой стадии вводят только часть сажи и на второй стадии в концентрированную относительно каучука маточную смесь добавляют необходимое количество сажи. При двухстадийном смешении можно снизить температуру смешения первой стадии со $140-150^{\circ}\text{C}$ до $105-110^{\circ}\text{C}$. Проведение двухстадийного смешения позволяет уменьшить скорость структурирования, улучшить технологические свойства и уменьшить склонность к подвулканизации. Смеси повышенной жесткости (с пластичностью $0,21-0,35$) готовят только на вальцах.

Смеси из БНК имеют худшую шприцуемость по сравнению со смесями из НК и БСК вследствие их высокого эластического восстановления. Наилучшая шприцуемость достигается также при использовании сажи ПМ-50 и ПН-65, минеральных наполнителей — силиката кальция и двуокиси кремния. Шприцуемость улучшается при добавлении инденокумароновой смолы, парафина, низкомолекулярного полиэтилена.

Для каландрования и промазки смесей применяют мягкие каучуки и каучуки низкотемпературной полимеризации. Рекомендуемые наполнители: сажи ПМ-50, ПМ-75, двуокись кремния.

Вулканизацию смесей из БНК можно проводить с применением следующих вулканизирующих систем: серных, бессерных тиурамных; бессерных, состоящих из органических перекисей, фенолоформальдегидных смол, хлорсодержащих соединений и ряда других веществ. БНК может также вулканизоваться под действием ионизирующих излучений. Основное применение в промышленности находят серные и бессерные тиурамные системы [1, 15--22].

Ненаполненные резины из БНК имеют низкие механические свойства и поэтому не представляют технического интереса [23].

Практическое применение резины находят только наполненные резины, в основном сажевые.

Ниже приведена рецептура, в ч. (масс.), смесей на основе каучуков с различным содержанием акрилонитрила:

	СКН-18	СКН-26, СКН-40
Каучук	100	100
Стеарин	1,5	1,5
Окись цинка	5,0	5,0
Каптакс	1,5	0,8
Сера	2,0	1,5
Канальная сажа ДГ-100	50,0	45,0

Вулканизацию смесей проводили при 143 °С в течение 50 или 60 мин. Физико-механические свойства вулканизатов на основе БНК, содержащего 45 ч. (масс.) канальной сажи, представлены ниже:

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9—12	9—12	10—13
Сопротивление разрыву, МПа	25—28	29—33	30—34
Относительное удлинение, %	500—600	625—690	590—670
Остаточное удлинение, %	10—20	15—25	15—28
Сопротивление раздиру, кН/м	55—65	65—75	70—85
Эластичность по отскоку			
при 22 °С	38—44	28—33	14—16
при 100 °С	60—63	50—53	40—42
Твердость по ТМ-2	68—72	68—72	73—75
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	—	100—130	100—135
Коэффициент теплостойкости при 100 °С			
по сопротивлению разрыву	0,3—0,4	0,3—0,4	0,3—0,4
по относительному удлинению	0,5—0,6	0,5—0,6	0,55—0,65
Температура хрупкости, °С	—58 ÷ —60	—48 ÷ —50	—23 ÷ —25
Коэффициент морозостойкости			
при —15 °С	0,55—0,65	0,35—0,45	0,08—0,10
при —25 °С	0,35—0,45	0,15—0,25	0,02—0,05
при —35 °С	0,15—0,25	0,05	—
Коэффициент эластического восстановления			
при —15 °С	—	0,55—0,65	0,16—0,20
при —25 °С	0,45—0,55	0,35—0,45	—
при —35 °С	0,35—0,45	—	—

Одним из существенных преимуществ резин из БНК по сравнению с резинами из других каучуков (БСК, НК, СКИ-3) является их более высокое сопротивление тепловому старению, что, видимо, объясняется образованием при термоокислительном старении промежуточных продуктов, представляющих собой ингибиторы окисления [5].

Тиурамные резины из СКН-26, наполненные 50 ч. (масс.) силиката кальция, содержащие в качестве противостарителя меркаптобензимидазол, 2 ч. (масс.), и диметилфенил-*n*-крезол, 5 ч. (масс.)

сохраняют достаточную высокую сопротивление разрыву и эластичность после старения на воздухе в течение 7—10 сут при 150 °C [24].

По данным работ [25, 26], резины из БНК длительно работают при температурах до 120 °C в воздухе и до 150 °C в маслах.

Высокая стойкость к тепловому старению может быть достигнута при использовании в качестве ускорителя диэтилдитиокарбамата и активаторов окиси кадмия и окиси магния. Эта система обеспечивает, кроме того, очень низкое остаточное сжатие и отличную стойкость в маслах при 150 °C [27].

Наиболее ценным техническим свойством резин из БНК является их очень высокая маслостойкость и водостойкость при нормальной и повышенной температурах (табл. 2).

Резины из БНК характеризуются очень низкой атмосферостойкостью, даже меньшей, чем резины из БСК [28]. Атмосферостойкость резин можно повысить, вводя антиозонанты и воска. Из восков рекомендуются воск АФ-1, озокерит-60, антилюкс; из антиозонантов *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин (ФПФД), *n*-гидроксифенил-β-нафтиламин (параоксинеозон) и др. Наиболее эффективное действие имеют комбинации восков с антиозонантами, например ФПФД с параоксинеозоном и воском АФ-1.

Резины из БНК характеризуются невысокой газопроницаемостью, которая уменьшается с увеличением содержания акрилонитрила [29]. Резины из БНК имеют хорошую адгезию к латунированному металлу и превосходят в этом отношении резины из БСК [30].

Каучук СКН-50М обладает худшими технологическими свойствами, чем СКН-40М. Его основными преимуществами является исключительная маслостойкость, повышенная стойкость к

Таблица 2

Степень набухания, в %, сажевых вулканизатов из БНК в различных средах (7 сут., 50 °C)

Среда	Вулканизаты на основе БНК с содержанием, в %, акрилонитрила			Вулканизат на основе хлоропренового каучука
	28	33	38	
Бензин	15	10	6	55
Гликоль	0,5	0,5	0,5	2
Дизельное топливо	20	12	5	70
Животный жир	0,5	1,0	1,5	25
Изооктан: толуол				
70:30	0,5	0,5	1,5	15
50:50	10	3,0	0,5	60
Морская вода	2	3	3	5
Оливковое масло	2	2	2	22
Формальдегид	10	10	10	20
Этиловый спирт	20	20	18	6

тепловому старению и радиационностойкостью. Резины из СКН-50М характеризуются более высокими напряжениями при удлинении 300%, твердостью, сопротивлением раздиру.

БНК, модифицированные поливинилхлоридом, различаются по соотношению БНК и ПВХ, типу БНК, способу полимеризации, вязкости по Муни. Выпускаются две группы каучуков: 70% БНК + 30% ПВХ (главным образом) и 50% БНК + 50% ПВХ. Эти каучуки легко перерабатываются на обычном оборудовании, резиновые смеси на их основе хорошо шприцуются, каландруются, формуются, льются. Основным преимуществом БНК, модифицированных ПВХ, является их исключительная погодо-, озоностойкость, а также высокое сопротивление раздиру, высокая стойкость к тепловому старению и несколько большая стойкость к агрессивным средам. Кроме того, резины из этого каучука имеют высокую огнестойкость. Для обеспечения стойкости каучуков с ПВХ к тепловому старению в них вводят обычные неокрашивающие антиоксиданты для БНК и специальные для ПВХ. Эти каучуки выпускают обычно в виде гранул.

Изопрен-нитрильные каучуки типа СКИН-30 целесообразно применять прежде всего для изготовления клеев и смесей с повышенной клейкостью. Кроме того, СКИН-30 можно использовать в производстве резиновых изделий, к которым не предъявляют высоких требований по морозостойкости. Особенно пригоден СКИН-30 для получения светлых изделий.

Основным преимуществом СКИН-30 по сравнению с СКН-26М является его значительно большая склонность к деструкции при переработке в условиях высоких температур (100—130°C), а также повышенная клейкость смесей [31].

Основное преимущество БНК, выпускаемых в порошкообразной форме, заключается в их лучшей перерабатываемости, более легком смешении с ингредиентами. При смешении на вальцах порошкообразных каучуков экономия времени по сравнению с изготовлением смесей из обычных каучуков составляет около 80%.

Для изготовления шприцованных или формованных изделий целесообразно осуществлять переработку порошкообразных смесей в готовое изделие непосредственно в шприц-машине или литьевом прессе. Это позволит исключить из технологического процесса резиносмесители и вальцы, обычно применяемые в случае каучуков традиционных выпускных форм [32, 33].

В последнее время получены альтернантные БНК путем каталитической полимеризации в растворах. Эти полимеры, независимо от состава полимеризуемой смеси мономеров, имеют один и тот же молекулярный состав (бутадиен: акрилонитрол = 1:1) с правильным чередованием звеньев мономеров. При высокой маслостойкости такие БНК характеризуются более низкой температурой стеклования, а резины на их основе — более высокой прочностью по сравнению с резинами из аналогичных эмульсионных БНК [34].

БНК можно применять в комбинации с хлоропреновыми каучуком, тиоколом, ПВХ, НК, СКИ-3, БСК, СКД, фенолоформальдегидными смолами, а также другими смолами и пластиками, при этом резины приобретают те или другие специфические свойства [24, 35—37].

Благодаря высокой стойкости БНК к действию масел и других агрессивных сред эти каучуки находят широкое применение для изготовления большого ассортимента резиновых технических изделий: различных уплотнителей, втулок, прокладок, колец, манжет, мягкой тары, турбобуров, шлангов, печатных валов, офсетных пластин и других изделий, которые используются во многих отраслях промышленности — автомобильной, авиационной, нефтяной, полиграфической и др.

БНК применяется в кислото- и щелочестойких резинах. Из БНК изготавливают маслобензостойкую резиновую обувь и изделия широкого потребления. БНК применяют в строительной промышленности (для получения герметиков, шпатлевки, рубероида). БНК, модифицированные ПВХ, используют для изготовления оболочек кабелей и других озоностойких изделий. Резины на основе БНК с ацетиленовой сажей находят применение в качестве маслобензостойких антистатических покрытий для топливных баков и шлангов.

Из БНК может быть получен теплостойкий эбонит, характеризующийся большой стойкостью к различным химическим агентам и высокими механическими свойствами. На основе БНК изготавливают клеи. Особенно ценными свойствами (высокой прочностью, масло- и теплостойкостью) обладают клеи, содержащие фенолоформальдегидные смолы. Композиции каучука со смолой рекомендуются для изготовления деталей электрических панелей, уплотнителей и ряда других изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hofmann W. *Rubb. Chem. a. Techn.*, 1964, v. 37, № 2, p. 1—107.
2. Якубчик А. И., Спасснова А. М. *ЖОХ*, 1960, т. 30, № 7, с. 2172—2176.
3. Экспресс-информация, СВМ, 1958, вып. 44, № 225, с. 3.
4. Роговин З. А. Основы химии и технологии синтетических волокон. Изд. 3-е. Т. 2. М., «Химия», 1964. 290 с.
5. Кузьминский А. С., Попова Е. Б. *ДАН СССР*, 1952, т. 85, № 5, с. 1077—1079.
6. Девиц Э. Я., Новиков А. С. *Высокомол. соед.*, 1961, т. 3, № 10, с. 1441—1446.
7. Хомиковский П. М., Медведев С. С. *ЖФХ*, 1948, т. 22, с. 1027—1033.
8. Хомиковский П. М. *ДАН СССР*, 1948, т. 60, с. 615—618.
9. Зафранский Ю. Н., Либман З. Г., Чунин В. С. и др. *Промышленность СК*, 1972, № 1, с. 9—10.
10. Хэм Д. Сополимеризация. Пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова. М., «Химия», 1971. 616 с.
11. Виноградов П. А., Пасхалис Т. К. и др. «Каучук и резина», 1958, № 10, с. 5—11.
12. Poddubnyi I. Ia., Rabinerzon M. A. *J. Appl. Sci.*, 1965, v. 9, p. 2527—2536.
13. Подалинский А. В., Федоров Ю. Н., Поддубный И. Я. «Каучук и резина», 1974, № 10, с. 4—8.
14. Береснев В. Н., Царев О. П. В кн.: ПАВ и их применение в химической и нефтехимической промышленности. Киев, «Наукова Думка», 1971, с. 130—131.

15. Вулканизация эластомеров. Пер. с англ. под ред. Г. Алигера, И. Светуна. М., «Химия», 1967. 428 с.
16. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Пер. с нем. под ред. И. Я. Поддубного. Л., «Химия», 1968. 462 с.
17. Пенн В. С. Технология переработки синтетических каучуков. Пер. с англ. под ред. Э. Я. Девирц. М., «Химия», 1964. 404 с.
18. Левитин И. А., Ронкин Г. М. Производство шин, РТИ и АТИ. М., ЦНИИТЭ-нефтехим, 1966, вып. 1, с. 7—9.
19. Кузьминский А. С. и др. «Каучук и резина», 1961, № 9, с. 12—15.
20. Виноградов П. А. и др. «Каучук и резина», 1961, № 7, с. 3—6.
21. Литвинова Т. В. и др. «Каучук и резина», 1968, № 7, с. 2—5.
22. Френкель Р. Ш. и др. «Каучук и резина», 1969, № 3, с. 9—10.
23. Берлин А. А. и др. «Каучук и резина», 1969, № 6, с. 9—10.
24. Девирц Э. Я. Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. М., ЦНИИТЭ-нефтехим, 1972. 112 с.
25. Новиков А. С. и др. Труды НИИРП. М., Госхимиздат, 1955, вып. 2, с. 123—135.
26. Schumichal R. P. SAE J., 1959, v. 67, № 928, p.
27. Smith F. W. Rubb. World, 1959, v. 139, p. 533—541.
28. Paulin P. A. Rubb. Age, 1969, № 10, p. 69—73.
29. Ангерт Л. Г. В кн.: Достижения науки и техники в области резины. Под ред. Ю. С. Зуева. М., «Химия», 1969. 393 с.
30. Amerogen G. J. Rubb. Chem. a. Techn., 1950, v. 25, p. 307—310.
31. Жеребков С. К. Крепление резин к металлам. М., «Химия», 1966. 347 с.
32. Девирц Э. Я. и др. «Каучук и резина», 1972, № 12, с. 22—23.
33. Goshorn T. K. e. a. Rubb. World, 1969, v. 161, № 1, p. 66—72.
34. Furukawa I. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, № 6, p. 1407—1424.
35. Новиков А. С., Макеева А. Р. Хим. пром., 1953, № 9, с. 329—334.
36. Девирц Э. Я., Новиков А. С. «Каучук и резина», 1959, № 7, с. 21—25.
37. Девирц Э. Я., Новиков А. С. «Каучук и резина», 1968, № 5, с. 10—12.

ХЛОРОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Хлоропреновый каучук получил широкое применение в СССР и за рубежом в качестве каучука общего и специального назначения. Это обусловлено его ценными свойствами — высокими физико-механическими показателями, удовлетворительной обрабатываемостью и хорошей совместимостью с ингредиентами резиновых смесей и другими полимерами. Вулканизаты, полученные на основе хлоропреновых каучуков, обладают рядом других ценных свойств: высокой прочностью в сочетании с высокой пластичностью и удовлетворительной эластичностью; стойкостью к кислородному и озонному старению; удовлетворительной маслбензостойкостью; хорошей адгезией к многим субстратам; огнестойкостью; удовлетворительным сопротивлением истиранию; малой газопроницаемостью.

Благодаря перечисленному комплексу свойств эмульсионный хлоропреновый каучук — наирит получил широкое применение в промышленности РТИ для изготовления плоских и клиновидных ремней, транспортерных лент, различного рода рукавов, протекторов для антиобledenителей; наряду с этим наирит широко применяется в кабельной промышленности для изготовления протекторного слоя морского, шахтного и других видов кабеля.

В результате работ, проведенных в НИИШП, показана целесообразность изготовления шин для сельскохозяйственных машин, где резина из наирита благодаря стойкости к действию солнечной радиации и к озону в сочетании с маслбензостойкостью имеет ряд преимуществ перед натуральным каучуком и другими видами синтетических каучуков. Широкое применение нашли латексы на основе полихлоропрена для изготовления маканых резинотехнических изделий и в качестве клеящих материалов в кожевенной промышленности, а также как связующие в производстве искусственной кожи, в бумажной, строительной, легкой промышленности и в других отраслях народного хозяйства.

Ценные свойства хлоропренового каучука благоприятствовали быстрому росту его производства в СССР и за рубежом. В настоящее время мировое производство хлоропренового каучука превышает 0,5 млн. т и составляет 7% от общей выработки всех видов синтетических каучуков.

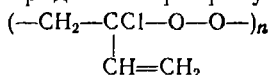
СТРОЕНИЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Свойства наирита обусловлены в основном его структурой. Наличие атома хлора при двойной связи повышает его стабильность к свободнорадикальным реакциям [1], к действию озона и солнечной радиации. Дипольный момент молекулы хлоропрена

($4,77 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) выше, чем дипольный момент изопрена ($1,28 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Высокая полярность молекулы хлоропрена способствует преобладающей ориентации звеньев в полимерной цепи в положении 1,4-1,4 [2].

Как было показано, хлоропрен окисляется кислородом [3] с образованием омыляемого хлора, который легко гидролизует; в начальной стадии окисления количество его пропорционально количеству образующихся перекисей. Это дало основание предположить, что хлоропрен образует сополимеры с кислородом, причем присоединение кислорода происходит в положении 1,2, аналогично тому, как это было установлено для 2,3-диметилбутадиена [4].

Предложена следующая структура продуктов присоединения кислорода к хлоропрену:



Дальнейшие исследования [5] показали, что присоединение кислорода к хлоропрену происходит в условиях более глубокого окисления не только в положении 1,2, но и 1,4, с образованием соответствующих полимерных перекисей. Перекиси образуются даже при низкой температуре и в присутствии азота, содержащего небольшие примеси кислорода. Полимерные перекиси хлоропрена легко распадаются и инициируют самопроизвольную полимеризацию хлоропрена, что затрудняет получение воспроизводимых данных как в отношении скорости полимеризации, так и свойств полимеров. Это вызывает необходимость в ректификации и хранении хлоропрена в атмосфере инертного газа, освобожденного от следов кислорода, и введении строгого контроля на отсутствие в исходном хлоропрене перекисей.

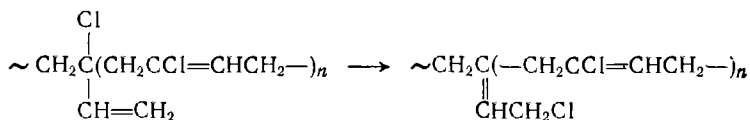
Из установленных типов полимеров хлоропрена [2] наиболее ценным является растворимый и легкопластифицирующийся α -полимер, для получения которого необходимо применение регуляторов, предотвращающих структурирование в процессе полимеризации и обработки полимера. Наряду с этим для получения α -полимера необходимо соблюдение ряда условий, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

В результате изучения структуры α -полимеров хлоропрена, полученных полимеризацией в присутствии регуляторов как в массе, так и в эмульсии методом озонлиза, установлено, что содержание звеньев 1,4-1,4 в растворимой форме, полученной в массе, составляет 96,4%, а для α -полимера, полученного в эмульсии, 94% [6]. Аналогичные данные о структуре α -полихлоропрена были получены другими исследователями [7]. Дальнейшие исследования показали, что неопрен W, полученный полимеризацией в эмульсии в присутствии додецилмеркаптана, имеет более регулярную структуру по сравнению с другими типами, полученными с применением в качестве регулятора серы [7, 8].

Как было показано с помощью методов ЯМР, при использовании спектрометра с высокой разрешающей способностью,

в полихлоропрене содержится наряду с преобладающим расположением звеньев в 1,4-1,4 также и 10—15% звеньев в положении 1,4-4,1 и 4,1-4,1 [16]. Определение содержания омыляемого хлора и данные ИКС показали, что содержание звеньев 1,2 в полихлоропрене, полученном при 40 °С, составляет 1,6%, а звеньев 3,4—1% [9].

Следует указать, что звенья 1,2 могут подвергаться изомерной перегруппировке с образованием аллильного хлора:



С повышением температуры количество звеньев 1,2 и 3,4 возрастает. Звенья 1,2 оказывают большое влияние на свойства полихлоропрена вследствие легкой изомеризации третичного атома хлора в легко гидролизующийся аллильный хлор. В результате гидролиза происходит поперечное сшивание полимерных цепей при хранении и переработке полихлоропрена и его тенденция к подвулканизации при приготовлении резиновых смесей. Структурирование может происходить под влиянием оснований при полимеризации в эмульсии с образованием эфирных связей между цепями [10].

Кроме указанных структур по данным рентгеноструктурного анализа [7, 11] и по результатам исследования методом ИКС [12] в полихлоропрене содержатся *цис*- и *транс*-изомеры со звеньями 1,4-1,4, причем соотношение этих форм зависит в основном от температуры полимеризации. Как было показано по данным ИКС, в полимере хлоропрена, полученном при 40 °С, содержание *транс*-1,4-звеньев составляет 86,5%, *цис*-1,4- 10%; 1,2- 1,6% и 3,4- 1%. С понижением температуры полимеризации до —40 °С содержание *транс*-конфигураций составляет 94%, *цис*- 5%, звеньев 1,2- 0,9% и 3,4- 0,3%. При повышении температуры полимеризации до 100 °С содержание *транс*-звеньев снижается до 71%, а *цис*- увеличивается до 13%; также возрастает содержание звеньев 1,2- и 3,4- до 2,4% каждого [12]. Симбатно понижению температуры полимеризации и соответственно увеличению содержания *транс*-конфигураций происходит повышение содержания кристаллической фазы в полихлоропрене. Попытки получения *цис*-1,4-полихлоропрена путем применения комплексных металлоорганических соединений, а также стереоспецифических катализаторов типа Циглера — Натта, проведенных как в СССР, так и за рубежом [13, 14], не дали положительных результатов и привели к образованию нерастворимых, частично циклизированных полимеров с меньшим содержанием хлора, чем в полихлоропрене. Иным путем был синтезирован *цис*-1,4-полихлоропрен из *цис*-2-трибутилового-1,3-бутадиена [15].

Полимеризацией последнего по радикальному механизму был получен *цис*-трибутиловополибутадиен, который при обработке рассчитанным количеством хлора в растворе четыреххлористого

гелерода при 0°C был превращен в *цис*-1,4-полихлоропрен. Структура последнего была установлена методом ИКС и ЯМР, определена молекулярная масса $1,56 \cdot 10^5$. Полученный *цис*-1,4-полихлоропрен обладал эластическими свойствами и по комплексу характеристик уступал полихлоропрену с преобладающей *транс*-конфигурацией: плотность ρ^{25} *цис*-изомера 1283, а *транс*-изомера 1243 кг/м³; температура стеклования *цис*-изомера —20°C, а *транс*-изомера —40°C [15].

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Эмульсионная полимеризация. Во всех странах для производства хлоропренового каучука применяется эмульсионный способ полимеризации хлоропрена под влиянием инициаторов, реагирующих по свободнорадикальному механизму, с использованием в качестве регуляторов серы или меркаптанов. Одним из основных факторов, определяющих возможность проведения процесса полимеризации в эмульсии является подбор эффективных эмульгаторов, обеспечивающих стабильность эмульсии и латекса в процессе полимеризации.

В результате проведенных исследований в СССР в качестве эмульгатора была принята натриевая соль сульфопроизводных газойлевой фракции бакинской нефти, подвергавшейся очистке от нефтяных масел и примесей железа. Этот эмульгатор вошел в практику эмульсионной полимеризации хлоропрена для получения каучуков и латексов под маркой СТЭК, обеспечивая достаточную стабильность эмульсии и латексов. СТЭК применялся в эмульсии в сочетании с канифольным мылом, которое способствует повышению стабильности эмульсии в процессе полимеризации. В процессе выделения каучука из латекса, при подкислении, кислоты канифоли выделяются в свободном виде и смешиваются с каучуком, что способствует повышению пластичности и стабильности полихлоропрена и улучшению его обрабатываемости. Вследствие того, что СТЭК не подвергается биологическому разложению, он в настоящее время заменяется, например, на алкилсульфонат натрия — «волгонат» (очищенные сульфопроизводные низкомолекулярных парафинов), а также на другие более эффективные алкилсульфонаты (например, марка Е-30), которые подвергаются биологическому разложению и позволяют очистить сточные воды.

В качестве инициатора был принят персульфат калия, имеющий ряд преимуществ перед органическими перекисями (гипериз и др.) в том отношении, что он позволяет благодаря более медленной диффузии в мицеллы регулировать скорость полимеризации и легко разрушается и вымывается в процессе выделения каучука.

Для активации процесса к концу полимеризации добавляют небольшое количество водного раствора аммиака, участвующего в качестве компонента окислительно-восстановительной системы.

Наряду с указанными компонентами рецептуры большое влияние на скорость полимеризации хлоропрена и на структуру и свойства его полимеров оказывает температура полимеризации [12, 17].

Влияние температуры. На основании исследований, проведенных во ВНИИполимер о зависимости структуры полимеров хлоропрена от температуры путем определения молекулярно-массового распределения полимеров (методами ИКС и ЯМР), содержания кристаллической и аморфной фаз (методом рентгено-структурного анализа) было установлено, что с повышением температуры полимеризации происходит снижение регулярности структуры полимеров и уменьшение их средней молекулярной массы. Одновременно с повышением температуры полимеризации уменьшается скорость кристаллизации (рис. 1). При пониженных температурах полимеризации, тенденция к кристаллизации сохраняется в вулканизатах, вызывая увеличение их твердости и уменьшение эластичности [18]. На основании данных о влиянии температуры на свойства полимеров хлоропрена была принята в качестве оптимальной температура полимеризации 40 °С.

Полихлоропрен, полученный при низких температурах, обладает высоким сопротивлением разрыву и более высокой температурой размягчения, обусловленной большим содержанием кристаллической фазы [18]. Благодаря этим свойствам хлоропреновый каучук низкотемпературной полимеризации, выпускаемый под маркой НТ, в качестве клеев нашел широкое применение в кожевенно-обувной промышленности и в других отраслях народного хозяйства [19].

Каучук с комплексом других свойств можно получить при переходе от изотермической полимеризации хлоропрена к адиабатической, представляющей к тому же ряд технологических преимуществ [20].

Была изучена кинетика полимеризации хлоропрена в эмульсии с образованием α - и μ -полимеров и применением инициаторов, реагирующих по свободнорадикальному механизму и выведено кинетическое уравнение этого процесса $V = [C_3][C_{ин}]^{0,5}$ (для водо-

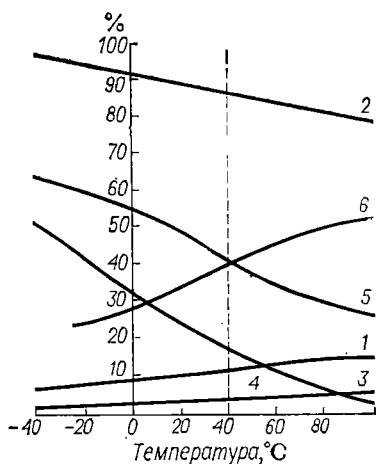


Рис. 1

Влияние температуры полимеризации хлоропрена на микроструктуру его полимеров:

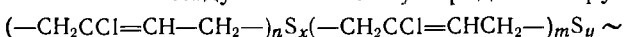
1 — содержание звеньев *цис*-1,4-полихлоропрена; 2 — содержание звеньев *транс*-1,4-полихлоропрена; 3 — содержание звеньев 1,2,3,4-присоединения; 4 — степень кристалличности; 5 — содержание полимеров с молекулярной массой больше $3 \cdot 10^5$; 6 — содержание полимеров с молекулярной массой меньше $3 \cdot 10^5$.

растворимых инициаторов) [21], где V — количество образующегося полимера; $[C_2]$ — концентрация эмульгатора и $[C_{ин}]$ — концентрация инициатора. Однако это уравнение нельзя применять во всех случаях. Кинетика проведения процесса изучалась в каждом конкретном случае при изменении рецептуры и условий.

Влияние регуляторов молекулярной массы. Основными факторами, определяющими структуру и свойства полимеров хлоропрена (пластичность, растворимость, стойкость и др.), кроме температуры полимеризации является природа применяемого регулятора и конверсия хлоропрена.

При полимеризации хлоропрена применяются два типа регуляторов, принципиально отличающиеся по механизму действия: сера в сочетании с тетраэтилтиурамдисульфидом (ТЭТД) и меркаптаны. Сера непосредственно участвует в процессе совместной полимеризации с хлоропреном с образованием фрагментов полихлоропрена, связанных между собой ди- и полисульфидными связями. Это было установлено [22] на основании данных анализа узких фракций полимеров хлоропрена, полученных с применением меченых атомов серы.

Полимеры хлоропрена, полученные в отсутствие серы, не реагируют с серой при их длительном нагревании в растворах и в массе в присутствии инициаторов или без них. Связи полихлоропрена с серой образуются только в процессе полимеризации [23]. При сопоставлении содержания связанной серы в полимере с средними молекулярными массами, определенными по вязкости, было установлено, что количество связанной серы в молекуле полимера составляет в среднем 12—28 г-ат. серы на 1 моль полимера [17, с. 75—80]. Это соответствует схеме построения полимерной цепи в виде сополимерной, в которой отдельные фрагменты полихлоропрена связаны между собой полисульфидными группами.

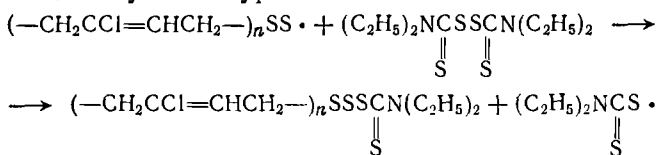


где x и y равны 2—6, а n и m равны 80—100 [17, 22, 23].

Однако полимеры хлоропрена, полученные в присутствии серы, но без введения тиурама в латекс, растворимы только в начальной стадии полимеризации и не пластицируются при вальцевании. При введении в латекс при завершении полимеризации эмульсии или дисперсии тиурама Е, полимер становится полностью растворимым после кратковременного вальцевания даже при конверсии хлоропрена 90%, при этом возрастает и пластичность полимера.

В процессе щелочного созревания латекса и вальцевания каучука происходит химическое связывание серы и тиурама с полимером в латексе или каучуком, при этом симбатно изменяются также пластичность и растворимость полихлоропрена [17]. Наряду с этим тиурам также способствует обрыву реакций полимеризации и ингибированию окислительных процессов, хотя его влияние на эти процессы значительно менее эффективно, чем других ингибиторов, таких как ароматические вторичные амины и полифенолы.

Как было показано авторами на модельных соединениях [24] и подтверждено результатами исследований реакций полихлоропренсульфидов с тетраэтилтиурамдисульфидом (ТЭТД) [23], механизм их взаимодействия происходит путем распада полихлоропренсульфидов по связям S—S на свободные радикалы, которые взаимодействуют с тиурамом:



Образующийся свободный радикал инициирует дальнейший распад полисульфидных связей в полихлоропренполисульфиде. Процесс деструкции продолжается до образования стабильных связей R—S—R. В отсутствие тиурама образующиеся полимерные радикалы реагируют по двойной связи или α -метиленовой группой других полимерных молекул, вызывая структурирование полимерных цепей. Процессы деструкции под влиянием тиурам-полисульфидных связей происходят частично при щелочном созревании латекса и значительно более интенсивно при вальцевании или термопластикации, с одновременным взаимодействием образующихся полимерных радикалов с тиурамом по вышеуказанной схеме. Применение указанной системы регуляторов обеспечивает получение низкопластичного полимера, легко поддающегося выделению из латекса методом зернистой коагуляции с образованием ленты на лентоотливочной машине, механически достаточно прочной в процессах формования, отмывки и сушки. Полимеры, полученные в присутствии серы и содержащие тиурам, легко пластицируются в процессе механической обработки, особенно в присутствии химически активных пластицирующих соединений (дифенилгуанидина совместно с меркаптобензтиазолом и др.) [24]. По мере израсходования тиурама или его разложения при нагревании или длительном хранении преобладают процессы структурирования.

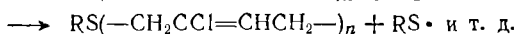
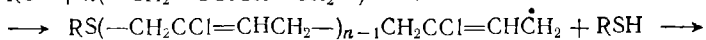
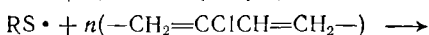
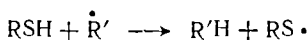
Скорость протекания этих двух конкурирующих реакций (деструкции и структурирования) определяется рядом факторов: степенью распределения тиурама в латексе, скоростью набухания частиц полимера в растворителе, применяемом для получения эмульсии или дисперсии тиурама Е, скоростью взаимодействия тиурама с полисульфидной группой, продолжительностью и температурой щелочного созревания латекса. Наряду с указанными факторами в значительной степени влияет глубина полимеризации: с увеличением конверсии хлоропрена выше определенного предела возрастает тенденция к структурированию полимеров [17, 26]. Аналогично влияет и повышение температуры полимеризации, способствующей в большей степени увеличению скорости структурирования, чем деструкции полихлоропрена. Указанные факторы оказывают также влияние на молекулярно-массовое распределение полимера [26].

На основании изучения действия серы в процессе полимеризации хлоропрена и деструкции полихлоропренсульфидов под влиянием тиурама и других химически пластицирующих веществ были разработаны условия получения низкомолекулярного хлоропренового каучука, который при химической и механической пластикации легко переходит в вязкотекучее состояние [27]. Из этих полимеров могут быть получены концентрированные растворы в менее токсичных растворителях, чем хлоропроизводные и ароматические углеводороды, в частности в смеси этилацетата и бензина.

Такие растворы могут быть использованы для гуммирования металлической аппаратуры в качестве защитных покрытий стали от коррозии, а также для нанесения покрытий на гребные винты кораблей, защищающих их от коррозии и кавитации [28].

Наряду с серой получили широкое применение при полимеризации хлоропрена регуляторы, реагирующие по механизму переноса цепей. Это в основном меркаптаны.

Как было показано на модельных системах [30] и впоследствии Мошелем с сотрудниками для высокомолекулярных полихлоропренов, полученных с применением додецилмеркаптана, содержащего радиоактивную серу [31], присоединение элементов меркаптана происходит по концам растущей полимерной цепи по следующей схеме:



Как было установлено исследованиями, проведенными во ВНИИполимер, молекулярная масса полихлоропрена и скорость полимеризации уменьшается с увеличением содержания углеродных атомов в меркаптанах, а также с увеличением разветвленности их структуры при переходе от первичных к вторичным и третичным изомерам меркаптанов.

Эффективными регуляторами молекулярной массы и свойств полихлоропрена являются также меркаптиды, хорошо растворимые в водной фазе эмульсии и позволяющие более равномерно регулировать процесс полимеризации [32].

Влияние конверсии хлоропрена. На структуру и свойства полихлоропрена оказывает большое влияние конверсия хлоропрена, в особенности если процесс полимеризации регулирован меркаптанами. Наилучшими свойствами обладают полимеры хлоропрена при конверсии мономера 65—75% (рис. 2,3) [32, 33].

Дальнейшее повышение конверсии приводит к ухудшению некоторых показателей: появлению геля-полимера, снижению пластичности, ухудшению обрабатываемости, повышению полидисперсности и увеличению средней молекулярной массы. Это вызвано, по-видимому, процессами структурирования в результате присоединения полимерных радикалов по двойным связям.

Для обрыва процесса полимеризации при указанной конверсии необходимо введение в латекс на этой стадии эффективного ингибитора эмульсии — неозона Д (2,5% от массы полимера). Приведенные данные для оптимальной конверсии относятся в основном к полимерам, полученным в присутствии меркаптанов и отличающихся высокой пластичностью и растворимостью, для которых разработан метод отгонки незаполимеризовавшегося хлоропрена из латекса до коагуляции вымораживанием.

Для полимеров, регулированных серой, вследствие специфического механизма влияния этого регулятора, верхний предел конверсии выше и составляет 88—90%. Дальнейшее повышение конверсии хлоропрена приводит к ухудшению свойств, увеличению структурирования полимеров, понижению пластичности, растворимости, повышению усадки и увеличению тенденции к подвулканизации.

Путем изменения состава регулятора можно, не ухудшая свойств каучука, повысить конверсию хлоропрена до 95—96%. По этому способу в настоящее время выпускается основное количество каучука под маркой КР.

Непрерывный способ полимеризации. Первые исследования по эмульсионной полимеризации хлоропрена непрерывным способом были проведены во ВНИИСК [50]. Показана принципиальная возможность проведения процесса и установлены его некоторые закономерности:

1) максимум вязкости (около 6,5 мПа·с) достигается при конверсии хлоропрена 45—55% (вязкость исходной эмульсии 3 мПа·с); после достижения максимума вязкость постепенно падает до 5 мПа·с; при концентрации хлоропрена в эмульсии 30% изменение вязкости в ходе процесса незначительное;

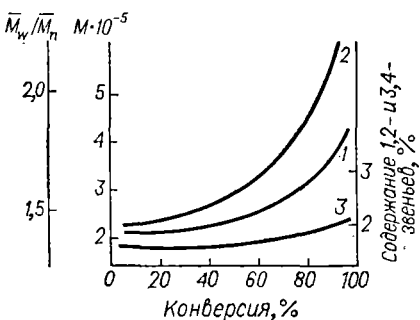
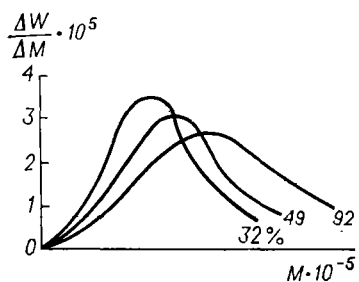


Рис. 2

Зависимость средней молекулярной массы (1), коэффициента полидисперсности (2) полихлоропрена и содержания 1,2- и 3,4-звеньев (3) от конверсии мономера.

Рис. 3

Молекулярно-массовое распределение полимеров хлоропрена, полученных при различных конверсиях мономера



2) установлен коэффициент полезного действия отдельных аппаратов (к. п. д.) в зависимости от числа последовательно соединенных аппаратов; показано, что к. п. д. непрерывной системы эмульсионной полимеризации меньше к. п. д. отдельных аппаратов для гомогенных реакций, уменьшение к. п. д. при эмульсионной полимеризации может быть скомпенсировано путем увеличения числа последовательно соединенных аппаратов (до 10—12);

3) путем изменения соотношения фаз, концентрации эмульгатора, применения окислительно-восстановительных систем для ускорения полимеризации, а также путем снижения вязкости латекса достигнуты скорости, обеспечивающие конверсию хлоропрена, регулируемую серой, 85—90% за 8—10 мин, что делает возможным в перспективе использование для непрерывной полимеризации аппаратов идеального вытеснения.

В связи с недостаточной продолжительностью цикла непрерывной полимеризации, по данным ВНИИСК (5—6 сут), вследствие образования коагулюма и ω -полимера во ВНИИполимер, были проведены исследования по повышению стабильности эмульсий и латексов в условиях длительного проведения полимеризации непрерывным способом и по подбору стабилизаторов, предотвращающих образование и рост ω -полимера, по не влияющих на кинетику образования α -полимера.

В результате испытания ионных эмульгаторов различного состава — солей сульфопроизводных нефтяных углеводородов, алкилсульфонатов и других соединений с различными катионами (Na^+ , K^+ , NH_4^+), а также неионных эмульгаторов и их сочетаний в различных соотношениях были подобраны эффективные системы эмульгаторов, обеспечивающие в течение длительного периода стабильность эмульсии и латексов в условиях полимеризации непрерывным способом.

В связи с повышением вязкости в процессе полимеризации до конверсии хлоропрена 45—55%, что способствует образованию коагулюма, приводили полимеризацию при более низких концентрациях хлоропрена в эмульсии (30%), при которых увеличение вязкости незначительно, или же вводили в шихту дополнительное количество эмульгатора при достижении указанной конверсии (45%), при которой происходит увеличение вязкости, вызванное уменьшением размеров частиц и увеличением их общего количества. Для предотвращения образования ω -полимера во ВНИИполимер была изучена кинетика его роста, влияние разных факторов и ингибиторов на замедление роста или предотвращение его образования. В результате этих исследований был разработан промышленный процесс проведения полимеризации хлоропрена в эмульсии непрерывным способом с получением стабильных эмульсий и латексов, не содержащих ω -полимеров

Так как процесс непрерывной полимеризации хлоропрена осуществляется в батарею последовательно соединенных аппаратов, то не происходит идеального вытеснения эмульсии из аппаратов,

может привести к локальному повышению конверсии и ухудшению свойств полимеров вследствие структурирования. Необходимо было уравнивать продолжительность пребывания эмульсии в аппаратах при непрерывной полимеризации с продолжительностью процесса в периодических условиях.

Для расчета основных параметров процесса при непрерывной полимеризации (числа аппаратов n , объема каждого аппарата V , производительности линии W — кубический метр эмульсии в час) выведены уравнения, характеризующие перечисленные параметры:

$$n = \frac{K\tau^2}{2}; \quad V = \frac{2W}{\tau}; \quad W = 1,2h \frac{nV}{\tau}; \quad h = \frac{2n(1+n)x}{2n-nx}$$

где h — коэффициент полезного действия линии непрерывной полимеризации; τ — время полимеризации; x — конверсия мономера; K — константа.

В результате проведенных исследований непрерывный способ полимеризации хлоропрена в эмульсии был внедрен в промышленное производство на Ереванском химическом комбинате и в настоящее время основные типы хлоропренового каучука производится по этому способу.

Сополимеризация хлоропрена с другими мономерами. Одним из наиболее эффективных способов модификации свойств каучуков и латексов, получаемых на основе хлоропрена, является его сополимеризация с другими мономерами или привитая полимеризация. Эти методы позволили путем подбора соответствующих сомономеров получить новые типы хлоропреновых каучуков с меньшей кристалличностью, повышенной морозостойкостью, большей стойкостью к топливам и маслам, меньшей горючестью и лучшими диэлектрическими показателями. Этот способ оказался также весьма эффективным для модификации свойств латексов и расширения областей их применения.

Для правильного выбора сомономеров и их концентраций в исходной шихте и получения сополимеров с заданными свойствами, проводилось исследование свойств сополимеров в зависимости от содержания второго сомономера и определение констант реакционной способности различных пар мономеров [34, 35]. Применяемый для расчета относительной активности различных пар мономеров по данным констант сополимеризации метод Майо—Льюиса недостаточно точен [36].

За последнее время были сделаны попытки разработать более точные методы расчета [37—39]. В результате был предложен более точный метод расчета констант сополимеризации бинарных смесей хлоропрена с разными сомономерами путем использования ЭВМ и метода поиска [39].

Как видно из приведенных в таблице значений констант реакционной способности различных пар мономеров (r_1 — константа реакционной способности хлоропрена, r_2 — сомономера), наиболее

Относительные активности пар мономеров

Сомономер	Расчеты по методу Майо-Льюиса		Расчеты по методу поиска	
	r_1	r_2	r_1	r_2
2,3-Дихлор-1,3-бутадиен	0,335 (5,57)	2,15 (0,29)	0,41 (0,79)	2,44 (0,49)
Метилметакрилат	3,90 (5,20)	0,18 (1,20)	4,30 (0,70)	0,24 (0,80)
Метакриловая кислота	1,57 (8,60)	0,21 (4,10)	4,00 (0,37)	2,70 (1,90)
1,2,3-Трихлор-1,3-бутадиен	1,30 (14,20)	0,19 (11,10)	4,20 (1,20)	0,30 (1,50)
Бутадиен	3,40	0,06	—	—
Изопрен	3,65 (10,00)	0,12 (2,40)	2,30 (5,80)	0,35 (2,70)
Стирол	6,30	0,02	—	—
Акрилонитрил	6,07	0,02	—	—
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,72 (18,60)	0,08 (11,00)	6,60 (1,40)	0,22 (2,90)

Примечание. В скобках приведены среднеквадратичные отклонения (в %).

эффективными сомономерами являются 2,3-дихлорбутадиен и 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиен, получаемые из побочного продукта гидрохлорирования винилацетилена при синтезе хлоропрена 2,4-дихлор-2-бутена. Для получения латексов хлоропренового каучука могут быть применены в качестве сомономеров метилметакрилат и метакриловая кислота.

Стабилизация хлоропреновых каучуков. Такие свойства хлоропреновых каучуков и резин, как пластичность, эластичность и другие физико-механические показатели, ухудшаются при длительном хранении, под влиянием высоких температур и других факторов. Ухудшаются в основном свойства каучуков, полученных с применением в качестве регулятора серы и в меньшей степени меркаптана. Эти явления вызваны главным образом структурированием и деструкцией.

Структурирование хлоропреновых каучуков обусловлено следующими факторами:

1) содержанием звеньев 1,2 (1,6—2%), в которых атом хлора легко изомеризуется в аллильную форму, подвергающуюся гидролизу под влиянием влаги воздуха с образованием эфирного мостичного кислорода между цепями; 2) наличием полифункциональных примесей в исходном хлоропрене, участвующих при полимеризации и вызывающих структурирование полимерных цепей; такими примесями являются винилацетилен и в особенности дивинилацетилен (больше 0,05%) [40] и диацетилен (больше 0,03%); 3) наличием перекисей хлоропрена, которые образуются при контакте с кислородом воздуха и легко распадаются на свободные радикалы, инициирующие как процессы деструкции, так и структурирования.

Наряду с этим на процессы структурирования оказывают влияние условия полимеризации: повышение температуры, конверсии хлоропрена, природа и содержание регулятора, условия выделения каучука из латекса и сушки.

Влияние перечисленных факторов может быть предотвращено путем тщательной очистки хлоропрена, хранением и полимеризацией в среде тщательно очищенного инертного газа и путем соблюдения строго регламентированных условий процесса, из которых особенно большое значение имеет обрыв полимеризации при оптимальной конверсии, зависящей от природы применяемого регулятора (88—90% для полимеров регулированных серой и 70—75% меркаптанами).

Эффективным ингибитором является неозон Д, который вводится в латекс при завершении полимеризации в количестве 2—2,5% от массы полимера в виде эмульсии в растворе или совместно с ТЭТД при регулировании серой или отдельно при применении регулятора меркаптана.

Кроме того, большое влияние на процессы структурирования и деструкции полихлоропрена оказывают окислительные процессы, развивающиеся по свободнорадикальному цепному механизму.

Путем изучения реакций со свободными радикалами, образующимися при распаде ди-*трет*-бутилперекиси и дифенилпикрилгидразина различных соединений, моделирующих структуры разных типов каучуков и растворов каучуков, было установлено, что наибольшей стабильностью отличается полихлоропрен, полученный в присутствии регулятора переноса цепи — дипроксиды. Полихлоропрен, полученный в присутствии серы, менее стабилен, что возможно объясняется взаимодействием свободного радикала с полисульфидными группами [41]. Несмотря, однако, на большую стабильность полихлоропрена к реакциям со свободными радикалами, он сравнительно легко подвергается окислению при отсутствии эффективного антиоксиданта. В начальной стадии окисления про-

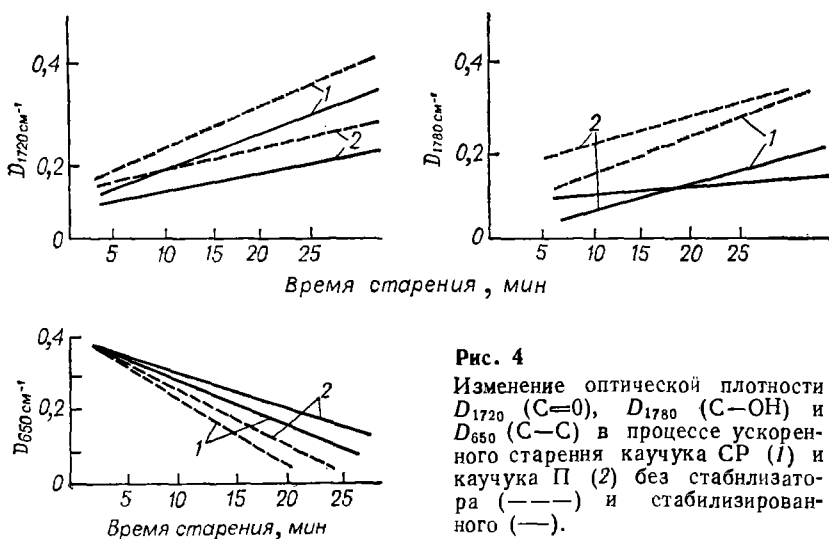
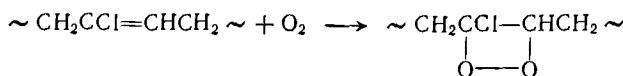


Рис. 4

Изменение оптической плотности D_{1720} ($\text{C}=\text{O}$), D_{1780} ($\text{C}-\text{OH}$) и D_{650} ($\text{C}-\text{C}$) в процессе ускоренного старения каучука СР (1) и каучука П (2) без стабилизатора (---) и стабилизированного (—).

исходито присоединение кислорода с выделением HCl [42]. Предложена следующая схема окисления [43]:



В перекисях полихлоропрена прочность связи C—Cl уменьшается и происходит отщепление HCl с участием атома водорода α -метиленовой группы и образованием сопряженной системы двойных связей, вызывающей структурирование полимера. Наряду с этим полимерные перекиси распадаются при нагревании с образованием свободных радикалов, перегруппировывающихся в карбонильные и гидроксильные производные с одновременной деструкцией полимера [44]. Более полно кинетика и механизм деструкции полихлоропрена были изучены Бейли и им предложена несколько иная схема развития этих процессов [45].

Во ВНИИполимер было проведено подробное исследование процессов деструкции хлоропреновых каучуков (каучук СР и каучук П), полученных с разными регуляторами (сера и меркаптан) в присутствии и отсутствии антиоксиданта (неозона Д) по изменению содержания C=O-, C—OH- и C—C-групп, определенных по данным ИКС в процессах ускоренного старения (рис. 4).

Изменения растворимости и пластичности для указанных двух типов каучуков в условиях естественного старения, а также при разных температурах, приведены на рис. 5. Каучуки, полученные с регулятором меркаптаном, значительно более стойки к окислению, как в условиях естественного, так и ускоренного старения, по сравнению с каучуками, регулирующими серой даже при наличии антиоксиданта неозона Д.

Весьма эффективны полимерные стабилизаторы. Наибольшей ингибирующей активностью обладают, например, полидифениламин (ПДФА), поли-*o*-аминофенолы (ПОАФ) [47—49], причем их

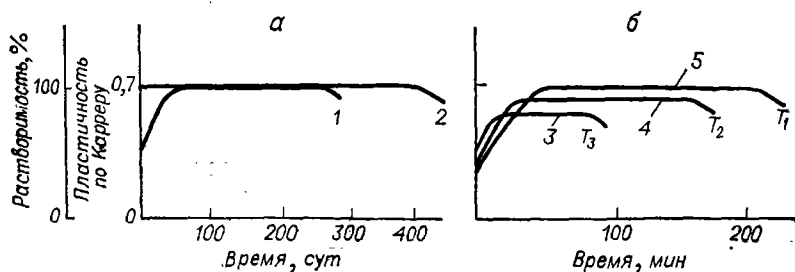


Рис. 5
Изменение растворимости и пластичности по Карреру хлоропреновых каучуков сернистого регулирования (1, 3, 4, 5) и меркаптанового регулирования (2) в процессе длительного хранения при 30 °С (а) и термического старения (б) при температурах $T_1 < T_2 < T_3$.

эффективности значительно повышается при сочетании полимерных стабилизаторов с низкомолекулярными, например 2,2'-метил-бензис(4-метил-6-трет-бутилфенолом), или НГ-2246, т. е. происходит синергизм, который выражается в большей степени, чем при совместном применении их низкомолекулярных аналогов. Испытанные стабилизаторы для хлоропеновых каучуков и резин по эффективности располагаются в следующей последовательности:

$$\text{ПДФА} + \text{НГ-2246} > \text{ПДФА} + \text{неозон Д} > \\ > \text{ПОАФ} + \text{НГ-2246} > \text{ПОАФ} + \text{неозон Д} > \text{ПДФА} > \text{ПОАФ}$$

Наряду с указанными соединениями весьма эффективным стабилизатором для хлоропенового каучука является дибутилдитиокарбамат никеля (в количестве 2% от массы полимера), который повышает стойкость каучука и вулканизатов на его основе к тепловому старению и замедляет подвулканизацию резиновых смесей, превосходя в этом отношении неозон Д. Другое преимущество дибутилдитиокарбамата никеля заключается в том, что каучук, стабилизированный им, имеет повышенную стойкость к озонному старению (озоностойкость увеличивается в 20 раз) [46].

Выделения хлоропенового каучука из латекса. Отгонка незаполимеризовавшегося хлоропрена из латекса, полученного с регулятором меркаптаном (конверсия 70%); проводится непрерывным способом под вакуумом в аппаратах колонного типа с рубашкой, обогреваемых теплой водой при 55°C. Этот процесс осуществлен в промышленных условиях и обеспечивает полную отгонку хлоропрена. Если регулятор молекулярной массы сера, то целесообразно вести отдувку хлоропрена инертным газом с конденсацией паров хлоропрена при низкой температуре. После отгонки незаполимеризовавшегося мономера проводится выделение каучука.

Разработаны два способа выделения хлоропенового каучука из латекса.

Способ зернистой коагуляции латекса разбавленными растворами электролитов с формированием пористой ленты каучука на лентоотливочной машине применяется для всех типов каучука, регулированных серой или сочетанием серы с меркаптаном, обладающих низкой пластичностью в условиях выделения и сушки и пластицирующихся при вальцевании.

В результате изучения влияния состава и концентрации электролитов, температуры и продолжительности отдельных стадий на процесс формирования зерен и пористой ленты был разработан непрерывный способ зернистой коагуляции латекса растворами электролитов с образованием мелких зерен, легко отмывающихся от эмульгатора и электролитов. При отмывке происходит образование пористой ленты на непрерывно движущейся сетке. Сушка ленты осуществляется в токе горячего воздуха в горизонтальных сушильных агрегатах. Этот метод был внедрен в производство на Ереванском химическом комбинате и оказался достаточно надежным в условиях длительной эксплуатации, причем наряду с простотой технологического оформления он отличается

высокой производительностью — 3 т каучука в час с одного агрегата [51].

Этот способ неприменим для полимеров хлоропрена, обладающих высокой пластичностью, регулирование молекулярной массы которых осуществляется меркаптанами. Для них был разработан способ выделения каучука из латекса вымораживанием после предварительной отгонки незаполимеризовавшегося хлоропрена и подкисления латекса уксусной кислотой до pH 5,5.

Вымораживание проводится на поверхности охлажденного вращающегося барабана. Образующуюся на поверхности тонкую ленту автоматически срезают ножом, далее лента переходит на движущуюся сетку, на которой она отмывается водой и сушится в петлевом сушильном агрегате в токе горячего воздуха. Продолжительность и температура сушки значительно ниже, чем при выделении каучука коагуляцией электролитами, причем каучук отличается более высокой стойкостью к старению в условиях длительного хранения и переработки.

Недостатком способа вымораживания, который принципиально применим и для каучуков, регулированных серой, является его более низкая производительность по сравнению с методом зернистой коагуляции. Изучено влияние ряда факторов на эффективность аппаратуры для вымораживания: концентрации эмульгаторов и pH среды, температуры вымораживающего барабана, содержания в латексе полимеров и других компонентов. На основании полученных данных выведено уравнение для определения оптимальной производительности вымораживающего барабана в зависимости от указанных параметров [51].

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

На основании проведенных исследований закономерностей процессов полимеризации хлоропрена разработаны способы получения каучуков и латексов большого ассортимента, причем некоторые из них, обладающие комплексом ценных свойств, не были ранее описаны в литературе и получены впервые. Специфические особенности различных типов каучуков определяются следующими факторами: 1) природой применяемых регуляторов (сера, меркаптаны) и их содержанием в полимере; 2) температурой полимеризации ($0 \div 5$ или 40°C); 3) составом и содержанием стабилизаторов; 4) рецептурой реакционной смеси и условиями полимеризации; 5) природой сомономеров и составом сополимеров.

Разработаны 20 типов каучуков, из которых семь производятся в крупнопромышленном масштабе, остальные в опытно-промышленном. Разработаны 19 типов латексов, из которых шесть выпускаются в промышленном масштабе, остальные в опытном производстве.

Ниже приведены основные типы каучуков, выпускаемых в СССР, и области их применения:

каучук СР, регулированный серой и содержащий ТЭТД и неозон Д, — изготовление резинотехнических изделий (ремней, рукавов, транспортных лент, шлангов), а также клеев и др.; этот каучук общего назначения;

каучук КР комбинированного регулирования — те же цели, что и каучук СР, а также для получения защитных покрытий электропроводов и кабелей;

каучуки марки СРНК и КРНК, регулированные серой, с пониженной склонностью к кристаллизации — изделия, требующие повышенную износостойкость;

каучук М, регулированный серой, содержащий пластификатор, отличается повышенной морозостойкостью;

каучук НТ, регулированный серой, с повышенной склонностью к кристаллизации — изготовление быстросхватывающихся клеев в обувной и в других отраслях промышленности;

каучук НГ с повышенной стойкостью к горению и высокими диэлектрическими показателями — защитные и изолирующие слои в кабелях.

каучук П, регулированный меркаптаном, с повышенной стойкостью при хранении — изготовление резинотехнических изделий, производство кабелей, а также клеевых композиций;

каучук ПНК, регулированный меркаптаном, с меньшей склонностью к кристаллизации — те же цели, что и каучук марки П для изделий, для которых кристаллизация каучука недопустима;

каучук ПВМ, регулированный меркаптаном, светлой окраски, общего назначения.

каучуки ПС и НП, регулированные меркаптаном, с повышенной склонностью к кристаллизации — приготовление стабильных клеев в авиационной, автомобильной и других отраслях техники.

Приведенный перечень не исчерпывает весь ассортимент каучуков и латексов, выпускаемых в СССР и за рубежом.

Модификация свойств хлоропеновых каучуков и латексов путем изменения условий полимеризации и в особенности путем сополимеризации хлоропрена с другими мономерами открывает большие возможности расширения ассортимента и областей их применения.

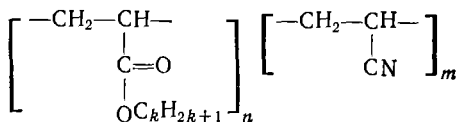
ЛИТЕРАТУРА

1. Клебанский А. Л., Восик В. Ф. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1959, v. 21, p. 41—49.
2. Carothers W. H., Williams J., Collins A. M., Kirby J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, v. 53, p. 4203; Клебанский А. Л., Васильева В. Г. *ЖОХ*, 1936, т. 6, с. 359—369.
3. Клебанский А. Л., Сорокина Р. М. *ЖПХ*, 1962, т. 35, № 12, с. 2235—2240.
4. Kern W., Stelmann J. *Makrom. Chem.*, 1951, v. 1, № 2, p. 199.
5. Hollis C. E. *Chem. a. Ind.*, 1969, v. 31—33, p. 1030—1041; Bailey H. C. *Symposium on Oxidation San Francisco, Septem. Ber.*, 1967.
6. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К., *ЖОХ*, 1947, т. 17, с. 941—956.
7. Walker H. W., Mochel W. E. *Rub. Chem. a. Techn.*, 1950, v. 23, p. 652.
8. Mayo E. R. *Ind. Eng. Chem.*, 1950, v. 42, p. 696.

9. a) *Salomon G. Kőncysberger C. Rec. trav. chim.*, 1950, v. 69, p. 711;
- 6) *Bub. Chem. a. Techn.*, 1951, v. 24, p. 436.
10. *Andersen D. E., Kovacic P. Ind. Eng. Chem.*, 1955, v. 47, p. 171.
11. *Bunn G. W. Proc. Roy. Soc. (L.)*, 1942, A, v. 180, p. 82; 40—66.
12. *Maynard J. G., Machel W. E., J. Polym. Sci.*, 1954, v. 13, 235—250; p. 251—262.
13. *Ерусалимский Б. Л., Красносельская И. Г., Мазурек В. В. Высокомол. соед.*, 1964, т. 6, с. 1294—1301.
14. *Gaylord N. G., Kossler D., Stolka M., Vodenhol J. J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 64.
15. *Aufdermarsh C. A., Jr., Pariser R. R. J. Polym. Sci.*, 1964, v. 2, p. 4727—4733.
16. *Ferguson R. C., J. Polym. Sci.*, 1964, v. 2A, p. 4735—41.
17. *Клебанский А. Л., Цукерман Н. Я., Карцев В. Н., Тренке Ю. В. Сб. трудов ВНИИСК. М., ОНТИ. Гипрокаучук*, 1959, вып. 8, с. 56—98.
18. *Клебанский А. Л., Фомина Л. П., Григорьева Н. В. Там же*, с. 31—41.
19. *Алексенко В. И., Богуславская Л. А. и др. Легкая пром.*, 1957, № 6, с.
20. *Қарапетян Н. Г., Бошняков И. С. и др. «Каучук и резина»*, 1962, № 21, с. 1—4.
21. *Медведев С. С., Хомиковский П. М., Шейнкер А. П. и др. В кн.: Проблемы физической химии. М., Госхимиздат*, 1958, вып. 1, с. 5—17.
22. *Mochel W. E., Peterson J. H. J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, № 4, p. 1426—1432.
23. *Klebanский A. L., Zukerman N. Ja., Fomina L. P. J. Polym. Sci.*, 1958, v. 30, № 121, p. 363—374.
24. *Клебанский А. Л., Фомина Л. П. В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР*, 1955, с. 855—859.
25. *Қарапетян Н. Г. «Каучук и резина»*, 1972, № 2, с. 5—6.
26. *Зурабян С. И., Қарапетян Н. Г., Любимова А. Н. Изв. АН АрмССР*, 1959, т. 12, № 3, с. 159—163; № 4, с. 241—247.
27. *Клебанский А. Л., Цукерман Н. Я., Карцев В. Н. и др. «Каучук и резина»*, 1961, № 5, с. 1—5.
28. *Лабутин А. Л., Клебанский А. Л., Цукерман Н. Я. и др. «Каучук и резина»*, 1961, № 6, с. 5—8.
29. *Клебанский А. Л., Сорокина Р. М. Труды ВНИИСК. Госхимиздат*, 1948, вып. 2, с. 58—85.
30. *Mochel W. E., Peterson J. H. J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 1426—1432.
31. *Қарапетян Н. Г., Мелконян Л. Г., Қарапетян Д. А., Багдасарян Р. В. Авт. свид. СССР 278118*, 1968. Бюлл. изобр. № 25, 1970, с. 106.
32. *Қарапетян Н. Г. «Каучук и резина»*, 1972, вып. 2, с. 5—6.
33. *Бошняков И. С. Труды ВНИИполимер. Ереван*, 1974, вып. 1,2.
34. *Меркулова А. З. Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета*, 1956.
35. *Меркулова А. З., Клебанский А. Л., Барташев В. А. Высокомол. соед.*, 1974, т. Б16, № 11, с. 806—807, с. 813—815.
36. *Қарапетян Н. Г., Бошняков И. С., Маргарян А. С. Высокомол. соед.*, 1965, № 7, с. 1993—1995.
37. *Mayo F. R., Lewis F. M. J. Am. Chem. Soc.*, 1944, v. 66, p. 1954.
38. *Батик Л. И., Баснер М. Е., Басова Б. К. и др. Высокомол. соед.*, 1971, № 13, с. 1133—1139.
39. *Қарапетян Н. Г., Бошняков И. С., Оганесян К. А. и др. Тезисы докладов Всесоюз. научно-технич. семинара «Новые хлоропреновые каучуки и ластики в народном хозяйстве». Ереван*, 1973.
40. *Клебанский А. Л., Карцев В. Н., Фомина Л. П., Тренке Ю. В. «Каучук и резина»*, 1960, 7, с. 1—3.
41. *Клебанский А. Л., Восик В. Ф. Высокомол. соед.*, 1959, т. 8, № 1, с. 1242—1245; с. 1246—1248.
42. *Кузьминский А. С., Песчанская Р. Я. ДАН СССР*, 1957, т. 85, с. 1317—1320.
43. *Кузьминский А. С., Ангерт Л. Г. ДАН СССР*, 1952, т. 82, с. 747—750.
44. *Кузьминский А. С., Лежнев Н. С., Зуев Ю. С. В кн.: Окисление каучуков и резин. М., Госхимиздат*, 1957, с. 67—68, с. 143.
45. *Baily H. C., Rev. Gen. Caout. et. Plast.*, 1965, v. 42, p. 1317—1320.

46. Клебанский А. Л., Фомина Л. П., Карцев В. Н., Тренке Ю. В. «Каучук и резина», 1960, № 8, с. 9—13.
47. Оганесян Р. Автореф. канд. дисс. МИТХТ, 1969.
48. Карапетян Н. Г., Оганесян Р. А., Гридунов И. Г. и др. Промышленность СК, 1969, № 4, с. 12—14.
49. Оганесян Р. А., Гридунов И. Г., Унковский В. А. и др. Промышленность СК, 1969, № 7, с. 9—12.
50. Фермор Н. А., Клебанский А. Л., Цукерман Н. Я. Труды ВНИИСК. М., ОНТИ, Гипрокаучук, 1959, вып. 3, с. 147—155.
51. Карапетян Н. Г., Тер-Газарян Э. Л., Лазарянц Э. Г. и др. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. М., «Химия», 1971. 200 с.
52. Карапетян Н. Г., Труды ВНИИполимер. Ереван, 1970, вып. 2, с. 1—2.

К группе акрилатных каучуков относятся продукты сополимеризации эфиров акриловой кислоты с различными полярными виниловыми мономерами (например, акрилонитрилом). Это линейные насыщенные аморфные полимеры структурной формулы



где $k = 2-8$

Отсутствие двойных связей в основной цепи обеспечивает полимерам высокую стабильность при хранении без противоста- рителя, тепло-, кислородо- и погодостойкость и стойкость к дей- ствию УФ-лучей. Резины из акрилатных каучуков устойчивы также к многократным деформациям и разрастанию трещин и характеризуются высокой газонепроницаемостью [1]. Наличие по- лярных групп обеспечивает вулканизатам высокую стойкость к маслам.

Масло- и морозостойкость акрилатов зависит от величины алкильного радикала. При $k=2$ наблюдается более высокая удельная плотность энергии когезии и, как следствие, высокая маслостойкость и малая морозостойкость. С увеличением длины алкильного радикала падает маслостойкость, повышается морозостойкость, увеличивается липкость и ухудшается обраба- тываемость полимеров. При C_9 и выше наблюдается кристаллиза- ция полимеров [2]. Замена акрилата на соответствующий мета- акрилат приводит к получению более жестких сополимеров, что объясняется вдвое большей удельной плотностью энергии коге- зии группы CH_3- по сравнению с группами $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}-$ [3, гл. III]. В связи с получением полимеров с более высо- кой температурой стеклования метакрилаты не применяются в ка- честве основных мономеров для получения акрилатных каучуков, а используются только при получении пластиков. Низшие алкил- акрилаты и метакрилаты представляют большой интерес для син- теза пленкообразующих латексов [4].

Замена алкилакрилата на алкоксиалкилакрилат или алкил- тиоалкилакрилат с равной длиной цепи (например, бутилакрилат на метоксиэтилакрилат) приводит к получению более полярных полимеров. Однако увеличение полярности в этих случаях не вы- зывает повышения температуры стеклования полимера, так как потенциальный барьер вращения вокруг $\text{S}-\text{C}-$ или $\text{O}-\text{C}-$ связи меньше потенциального барьера вращения вокруг $\text{C}-\text{C}-$ связи [5].

Характер и количество второго мономера также влияют на масло- и морозостойкость сополимера [1].

Первые акрилатные каучуки были выпущены в 1950-х гг. под марками лактопрен EV и лактопрен ВА. Они являются сополимерами этилакрилата с хлорвиниловым эфиром в соотношении 95:5 и бутилакрилата с акрилонитрилом в соотношении 88:12 [1]. Как этил-, так и бутилакрилат, получаемые в основном прямой этерификацией или переэтерификацией низших эфиров соответствующим спиртом, сохранили свою ведущую роль и в производстве модифицированных акрилатных каучуков, получаемых в настоящее время. Для улучшения свойств в акрилатные каучуки вводят в достаточно больших количествах, до 40 ч.(масс.) на 100 ч.(масс.) суммы мономеров, некоторые алкоксиалкилакрилаты или алкилтиоалкилакрилаты [6].

ПОЛУЧЕНИЕ АКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ

Акрилатные каучуки получают методом эмульсионной сополимеризации при температурах от 5 до 90°C. В качестве эмульгаторов могут быть использованы алкилсульфаты, алкилсульфонаты, мыла карбоновых кислот, неионные ПАВ [7]. В практике получения акрилатных каучуков в СССР применяются алкилсульфонат натрия или мыла карбоновых кислот.

Характерной особенностью латексов акрилатных полимеров является высокая чувствительность их агрегативной устойчивости к содержанию гомополимера акрилатов в исходном мономере. Даже незначительные количества (следы) полимера в мономере способствуют резкому снижению устойчивости образующегося латекса как к действию высоких температур (при отгонке незаполимеризовавшихся мономеров), так и при механических воздействиях на латекс (в процессе транспортирования).

Так как чистые мономеры, такие, как этил- и бутилакрилаты, имеют склонность к самопроизвольной полимеризации, их стабилизируют гидрохиноном, фентиазином и другими ингибиторами радикальной полимеризации [4, 8].

Акрилаты обладают значительной полярностью и растворимостью в воде, уменьшающейся с повышением алкильной цепи и зависящей от наличия и природы заместителя. Так, растворимость при 20°C составляет для метилакрилата 5,2%, этилакрилата 1,5%, бутилакрилата 0,16%, метилметакрилата 1,3%, бутилметакрилата 0,003%.

В процессе полимеризации в водной среде возможен гидролиз этих мономеров. Указанные особенности акрилатов отражаются на механизме образования и стабилизации полимер-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации, на кинетике процесса, на протекании вторичных процессов, на адсорбции взятого для получения эмульсии мономеров эмульгатора и на агрегативной устойчивости получаемых латексных систем [4]. При эмульсионной полимеризации водорастворимых мономеров под

влиянием водорастворимых инициаторов (персульфаты, пербораты) в водной фазе образуются макрорадикалы, имеющие полярные группы (например, SO_4^-) на концах макроцепей. Эти макрорадикалы являются поверхностно-активными и способствуют, при их достаточной концентрации, стабилизации образующихся полимер-мономерных частиц и латекса, как коллоидной системы [9]. За счет образования подобного рода стабилизатора получают стабильные дисперсии метилакрилата и винилацетата [4].

При проведении процесса полимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом (каучук БАК) при 50—60°C удается получить устойчивые латексные системы в присутствии 0,6—0,8% персульфата калия при рН среды 6,5—3. Получение устойчивых латексов в отсутствие эмульгатора возможно и в присутствии растворимых в воде мономеров с ионизирующимися группами: метакриловой кислоты, сульфэтилметакрилата, аминоэтилметакрилата, метилолметакриламида [4].

В ряде работ показано, что на первой стадии полимеризации таких мономеров на границе раздела фаз вода—воздух резко падает поверхностное натяжение (с 70 до 28 мН/м), а на второй стадии поверхностное натяжение растет, что характерно для получения латексных систем с ненасыщенными адсорбционными слоями. При этом предполагают, что образующиеся дифильные макромолекулы при достижении определенной их концентрации в водной фазе выпадают и агрегируются в частицы, в которых происходит дальнейшая полимеризация растворимого в них мономера [4].

При получении таких полимеров в присутствии низкомолекулярных эмульгаторов следует учитывать и процессы адсорбции их и образующихся поверхностно-активных макроцепей на поверхности полимер-мономерных частиц. Дробное введение мономеров в водную фазу резко уменьшает концентрацию водорастворимого мономера в водной фазе и способствует получению стабильных латексных систем [4].

В ряде случаев следует иметь в виду специфичность взаимодействия низкомолекулярных и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, имеющих различные функциональные группы. Так, при полимеризации этилакрилата в присутствии алкилсульфоната натрия образуются неустойчивые к действию электролитов латексные системы. Крошка каучука легко агломерируется сразу же после введения электролита, тогда как при полимеризации этого мономера в присутствии мыл карбоновых кислот латекс оказывается достаточно устойчивым к действию электролитов и выделение полимера может проводиться по существующей в производстве эмульсионных каучуков схеме (в виде ленты или крошки).

Инициаторами процесса полимеризации служат либо водорастворимые перекиси, в частности персульфат калия или аммония, либо окислительно-восстановительные системы: гидроперекись +

трилоновый комплекс железа + ронгалит [10]. В связи с небольшим объемом производства процесс полимеризации осуществляется периодическим способом в эмалированных или из нержавеющей стали автоклавах. Отличительными особенностями являются следующие [8].

1. Сильное влияние на скорость омыления мономера оказывает pH среды. Так, омыление метил- и этилакрилатов при $\text{pH} \leq 7$ протекает настолько медленно, что им можно пренебречь, а в щелочной среде скорость омыления очень велика даже при комнатной температуре. Акрилаты гидролизуются быстрее, чем метакрилаты, причем скорость этой реакции падает с ростом длины углеводородной цепи спиртового остатка.

2. Присутствие солей в полимеризационной смеси способствует агломерации частиц, а при высоких концентрациях приводит к коагуляции дисперсной системы, т. е. выполняет ту же функцию, что и в обычных коллоидных системах, изменяя структуру мицеллярных образований.

3. Процесс полимеризации (особенно возникновение и рост цепи) протекает с очень большой скоростью, поэтому реакция сопровождается значительным выделением тепла. Если реакция осуществляется при температуре кипения мономера, то наиболее эффективное охлаждение достигается использованием обратного холодильника.

При использовании указанных или других мономеров (например, этилакрилата), а также при несколько видоизмененных условиях полимеризации конверсия мономеров 75—85% достигается за 20—30 мин, а предельная конверсия 95—98% — за 2—3 ч [7]. Такая высокая скорость процесса на первой стадии реакции приводит к повышению температуры в реакционном объеме до 55—70°C (в зависимости от объема аппарата, соотношения фаз и поверхности теплосъема). Состав сополимера бутилакрилата и акрилонитрила остается постоянным в процессе полимеризации и равным исходному соотношению мономеров. В случае необходимости получения каучуков с низкой вязкостью по Муни рекомендуется вводить передатчики роста цепи, например трет-додецилмеркаптан. Для получения структурированных каучуков в полимеризуемую смесь вводят структурирующий агент — небольшое количество некоторых би- или трифункциональных мономеров, например, дивинилбензол, этиленгликольдиметакрилат, триметакрилат триэтаноламина, ди- и триаллилизотиоцианурат [11, 12].

Так как полимеризация проводится до высоких значений конверсии мономеров, то ингибитор для обрыва цепей, как правило, не вводят. Также не добавляют антиоксидант, так как образующийся полимер практически не содержит двойных реакционно-способных связей.

По окончании процесса полимеризации незаполимеризовавшиеся мономеры удаляют по принятому в производстве эмульсионных каучуков способу. При получении двойных (каучуки БАК) и

трояных (каучук БАКХ — сополимер бутилакрилата, акрилонитрила и β -хлорэтилметакрилата) сополимеров латексы устойчивы на всех стадиях переработки каучука.

Выделение каучука из латекса может осуществляться введением электролитов — хлорида натрия, солей алюминия, хлорида кальция. Однако в связи с образованием нерастворимых и невымываемых из полимеров кальциевых солей эмульгатора, замедляющих вулканизацию резиновых смесей, хлорид кальция для коагуляции не применяется.

Кинетические закономерности коагуляции латексов бутилакрилатных каучуков те же, что и для латексов бутадиен-нитрильных каучуков, стабилизированных алкилсульфонатом натрия. Так, для латексов, полученных в присутствии 2,5 ч. (масс.) алкилсульфоната натрия, расход хлорида натрия на коагуляцию составляет около 4,5 т на 1 т полимера, температура процесса 65—70 °С, время коагуляции примерно 20 с. Такой прием коагуляции указанных латексов не является технологически удобным. Поэтому были разработаны условия выделения бутилакрилатного каучука с применением солей алюминия, учитывая особенности поведения этих солей в растворе [13, 14]. Коагулирующая способность ионов алюминия примерно в 2000 раз выше, чем ионов натрия. Даже при 25—30 °С коагуляция проходит мгновенно, примерно за 1 с. Скорость коагуляции, способность к удалению коагулянта из каучука (а равно и свойства вулканизатов) определяются состоянием иона алюминия в растворе.

В результате отработки процесса были определены условия, при которых обеспечиваются оптимальные свойства получаемого каучука и наилучшие условия отмывки его от неорганических примесей.

Отсутствие в составе молекул полимера звеньев с двойной связью делает бутилакрилатный каучук мало чувствительным к температуре в процессе сушки, поэтому возможны различные технологические и аппаратурные варианты оформления процессов выделения и сушки (лента, крошка, отжимные пресса). Отличительной особенностью описанного процесса выделения является низкое влагосодержание крошки (и ленты) каучука, поступающей на сушку, что обеспечивает высокую производительность этих типов оборудования.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ

Двойные акрилатные каучуки недостаточно активны при вулканизации [1, 15]. Они вулканизуются за 1—2 ч при 160—180 °С аминами в присутствии серы, некоторыми фенолоформальдегидными смолами и гидроокисями металлов [1, 16, 17].

При изучении механизма вулканизации акрилатных каучуков полиаминами и серой высказано предположение, что вулканизация происходит вследствие присоединения полиаминов

Свойства вулканизатов на основе акрилатных каучуков

Показатели	Двойной сополимер		Тройной сополимер	
	БАК	ЭАК *	БАКХ	ЭАКХ **
<i>Состав вулканизирующей смеси, в ч. (масс.)</i>				
Стеарин	I	I	I	I
Сажа ПН-75	50—75	50—75	50—75	50—75
Алкилфенолформальдегидная смола 101	2	—	—	—
Хлорид железа (III)	2	—	—	—
Триэтилентетраамин	—	2	—	—
Сера	1	0,5	1	0,5
Гексаметилендиаминиацетат	—	—	5	—
Стеарат калия	—	—	7	3,5
<i>Условия вулканизации</i>				
Температура, °C	150	150	150	160
Продолжительность, мин	20; 30; 40	20; 30; 40	30—60	60—80
<i>Свойства вулканизата</i>				
Сопротивление разрыву, МПа				
при 20 °C	10,5	11,0	17,0	11,6
при 100 °C	4,6	5,5	8,3	4,1
после старения				
в термостате в течение 72 ч при 150 °C	11,7	10,8	17,8	13,0
без доступа воздуха в течение 720 ч при 200 °C	12,5	8,5	13,8	13,5
после набухания				
в трансформаторном масле в течение 72 ч при 150 °C	10,0	9,0	—	—
в гипонидном масле в течение 240 ч при 150 °C	8,0	10,5	14,0	9,0
Относительное удлинение, %				
при 20 °C	420	290	230	440
при 100 °C	290	175	200	275
после старения				
в термостате в течение 72 ч при 150 °C	120	180	150	220
без доступа воздуха в течение 720 ч при 200 °C	—	180	65	75
после набухания				
в трансформаторном масле в течение 72 ч при 150 °C	450	300	—	—
в гипонидном масле в течение 240 ч при 150 °C	400	260	150	200

* ЭАК — двойной сополимер этилакрилата с акрилонитрилом.

** ЭАКХ — тройной сополимер этилакрилата, акрилонитрила и β-хлорэтилметакрилата.

3* В течение 360 ч при 200 °C.

Показатели	Двойной сополимер			Тройной сополимер	
	БАК		ЗАК *	БАКХ	ЗАКХ **
Остаточное удлинение, %					
при 20 °С	20	16	14	40	16
при 100 °С	8	10	15	—	2
Остаточная деформация после старения в течение 72 ч, %					
при 100 °С	70	60	83	52	—
при 150 °С	100	95	95	70	50
Сопротивление раздиру, кН/м	30	26	—	30	30
Эластичность по отскоку, %					
при 20 °С	5	6	3	5	7
при 100 °С	41	35	31	27	32
Твердость по Шору	55	60	68	65	58
Температура хрупкости, °С	—25	—25	0	—22	—23
Коэффициент морозостойкости при —15 °С	0,15—0,20	0,18—0,23	—	0,13—0,18	0,13—0,18
Степень набухания, ч. (масс.)					
в трансформаторном масле в течение 72 ч при 150 °С	15	14	—	—	—
в гипойдном масле в течение 240 ч при 150 °С	20	16	6	18	7
в смеси бензин+бензол (3:1) в течение 72 ч	80	65	17	56	—
Коэффициент проницаемости N ₂ P · 10 ¹⁸ , м ² /(с · Па)					
при 30 °С	13	10	—	—	—
при 80 °С	80	63	—	—	—

к нитрильной группе, а сера играет роль ингибитора окислительных процессов, развивающихся при старении [18]. Процесс вулканизации в присутствии кристаллогидратов хлоридов металлов начинается, вероятно, с реакции гидролиза, происходящего по сложноэфирным группам [16].

Акрилатные каучуки обычно используются в наполненных вулканизатах. Рекомендуются применять сажи типа SAF, FEF, NAF, белые наполнители — тальк и мел [1, 12].

Некоторые из применяемых рецептов, режимов вулканизации, а также характеристики вулканизатов на основе двойных и тройных сополимеров приведены в таблице.

Вулканизаты на основе акрилатных каучуков отличаются сравнительно невысоким сопротивлением разрыву. В то же время для них характерно сохранение прочностных характеристик после теплового старения при 150 °С на воздухе, в трансформаторном и серусодержащих (гипойдных) маслах, при тепловом старении в закрытом объеме при 200 °С. Недостатками резин из акрилатных каучуков являются их сильная адгезия к форме, малая морозостойкость, низкая эластичность при комнатной температуре и заметная коррозионная активность [1, 2, 19].

Некоторого улучшения технологических свойств резиновых смесей достигают, применяя для вулканизации галогенорганические соединения в сочетании с окислами металлов или солей алкилендиаминов с серой [20—22], а также используя структурированные полимеры [11].

Для улучшения способности к вулканизации в состав каучуков вводят мономеры, имеющие реакционноспособные функциональные группы. Чаще всего это — винилхлорацетат, глицидил-акрилат или метакрилат, аллилглицидиловый эфир, β -хлорэтил-метакрилат, некоторые акриламиды и др. [23]. При введении таких мономеров в состав сополимера увеличивается скорость вулканизации известными вулканизирующими агентами [11], создается возможность проведения термовулканизации и увеличения густоты вулканизационной сетки с помощью специальных присадок [24], а также появляется способность вулканизоваться солями жирных кислот в присутствии серы, органических солей аммония, диэтилдитиокарбамата цинка и др. [1, 23, 25]. Для повышения теплостойкости в резиновые смеси на основе таких каучуков вводят антиоксиданты [25].

Наибольший интерес представляет получение акрилатных каучуков, сочетающих масло- и морозостойкость за счет введения в полимерную цепь алкоксиалкил- или алкилтиоалкилакрилатов. Современные каучуки крайнак 882 (Канада), тиакрил 76 (США), хайкар 4021 (США), цианакирил LT или ЭАКХ (СССР), полученные таким способом, обладают достаточно высокими морозостойкостью — на уровне каучуков БАК и маслостойкостью, близкой к сополимеру этилакрилата с акрилонитрилом, но отличаются хорошими технологическими свойствами и вулканизуются мылами [1].

При выборе типа термостойкого каучука всегда следует исходить из того, что акрилатный каучук, уступая силоксановым по теплостойкости, а фторкаучукам по теплостойкости и стойкости к агрессивным средам, значительно дешевле их. Он занял прочное положение в автомобильной промышленности как в США, так и в СССР.

В 1971 г. сообщалось, что 90% выпускаемых акрилатных каучуков потребляются в автомобильной промышленности Детройта (особенно в автомобилях новых марок) в виде различных уплотнений и прокладок, в том числе кольцевых [1, 26]. Резины на основе акрилатных каучуков можно также использовать в условиях динамических нагрузок [27] в контакте с оружейными смазками, в состав которых входят сложные эфиры, и смазками для высоких давлений [28]. На их основе изготавливают теплостойкие транспортные, ленты, трансмиссионные ремни, маслостойкие шланги и рукава, различные соединения, трубки, уплотнения клапанов, маты, подушки, воздушные мешки, грелки, специальные перчатки [29].

Акрилатные каучуки применяют в кабельной промышленности [27], а также при получении различных деталей белого цвета или

окрашенных красками в пастельные тона, к которым предъявляются требования сохранения неизменности цвета при действии солнечных лучей при высоких температурах, в том числе и при получении пластиков типа АБС-сополимеров [29]. Акрилатные каучуки применяют также в качестве добавок для специальных сортов бумаги. Вследствие высокой мягкости и хорошей формуемости из некоторых акрилатных каучуков готовят изделия литьевым способом, а также используют для заливки труднодоступных уплотнений.

Высокая адгезия акрилатных каучуков к стеклу, алюминию, стали, хлопчатобумажным тканям, нейлону позволяет применять их для покрытий и для шпрединогования тканей, готовить клеи, выдерживающие высокие температуры. Кроме того, акрилатные каучуки хорошо совмещаются с ацетилцеллюлозой и различными синтетическими смолами. Полученные комбинированные покрытия характеризуются высокой стойкостью к УФ-лучам и хорошим сопротивлением истиранию.

ЛИТЕРАТУРА

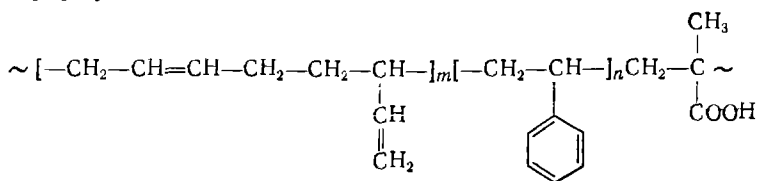
1. Фомичева М. М., Суворова Э. А. «Каучук и резина», 1969, № 8, с. 1—3.
2. Rehberg C. E., Fischer C. H. J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 7, p. 1203—1213.
3. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М. — Л., Изд. АН СССР, 1950. 528 с.
4. Полимеризационные пленкообразователи. Под ред. В. И. Елисеевой. М., «Химия», 1971. 214 с.
5. McCurdy R. M., Prager J. H. J. Polim. Sci., 1964, v. 2, p. 1185—1192.
6. Канад. пат. 763505, 1964; франц. пат. 1507934, 1964.
7. Хрусталева Т. Д., Фомичева М. М., Береснев В. Н. и др. Промышленность ССР, 1974, № 11, с. 12—14.
8. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. М. — Л., «Химия», 1966. 317 с.
9. Фишер С. Л. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1951.
10. Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы, как источник свободных радикалов. М., «Наука», 1972. 240 с.
11. Фомичева М. М., Калаус А. Е., Гринблат М. П. и др. Промышленность ССР, 1969, № 11—12, с. 8—9.
12. Mendelsohn M. A. Ind. Eng. Chem., 1964, v. 56, № 3; Prod. Res. a. Developm., v. 3, № 1, p. 67—72; «Химия и технология полимеров», 1964, № 12, с. 118—129.
13. Matijevic, Snyker. J. Coll. Sci. 1966, 22, № 1, p. 68—77.
14. Вояцкий С. С., Панич Р. М. «Успехи химии», 1956, т. 25, № 1, с. 57—90.
15. Фомичева М. М., Суворова Э. А., Гринблат М. П. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 41—42.
16. Фомичева М. М., Гордиенко Н. Е. «Каучук и резина», 1966, № 8, с. 8—10.
17. Фомичева М. М., Зимин Э. В., Рейх В. Н. и др. «Каучук и резина», 1973, № 3, с. 13—15.
18. Короткина Д. Ш., Рискин Р. П. «Высокомолекулярные соединения», 1961, с. 3, № 12, с. 1833—1836; 1962, т. 4, № 1, с. 4—12.
19. Смолич А. К., Фомичева М. М., Романихина Т. Г. «Каучук и резина», 1973, № 6, с. 16—18.
20. Абашкина О. А., Закирова М. А., Житловская А. И. «Каучук и резина», 1972, № 8, с. 5—7.
21. Говорова О. А., Галил-Оглы Ф. А., Закирова М. А. «Каучук и резина», 1973, № 2, с. 8—10.

22. Говорова О. А., Галил-Оглы Ф. А., Закирова М. А. «Каучук и резина», 1973, № 3, с. 13—15.
23. Суворова Э. А., Фомичева М. М., Гринблат М. П. и др. Промышленность СК, 1970, № 9, с. 6—7.
24. Говорова О. А., Галил-Оглы Ф. А., Закирова М. А. «Каучук и резина», 1974, № 9, с. 9—11.
25. Holly H. W., M. Hal F. F., Starer J. Rubb. Age, 1965, v. 96, № 4, p. 565—569.
26. Rubb. World, 1970, v. 161, № 5, p. 63—70.
27. Bartholomew E. R., Ey Kamp T. R., Gubbs W. C. Rubb. Chem. a. Techn., 1959, v. 32, № 5, p. 1587—1624.
28. Leonard F., Nelson J., Brandes G. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 1053—58.
29. Пластмассы и их применение в промышленности. Под ред. Николаева, Л., «Знание», Л., 1973, с. 20,

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ КАУЧУКИ

Введение в молекулу каучука даже небольших количеств карбоксильных групп (0,01—0,02 г-экв на 100 г полимера) фактически не изменяет состав и структуру молекулярной цепи, но оказывает большое влияние на комплекс его свойств.

Карбоксилсодержащие бутадиеновые, изопреновые, бутадиен-стирольные, бутадиен- α -метилстирольные, бутадиен-нитрильные каучуки получают методом эмульсионной сополимеризации соответствующих мономеров с непредельными карбоновыми кислотами — акриловой, метакриловой, итаконовой, главным образом метакриловой кислотой при температуре полимеризации 5—60 °C [1]. Наибольшее значение в практике приобрели каучуки, содержащие 1—2% метакриловой кислоты. В таких сополимерах одна карбоксильная группа приходится на 200—300 атомов углерода в главной цепи [1, 2]. Строение карбоксилсодержащего каучука, например, бутадиен-стирольного СКС-30-1, может быть изображено формулой:



ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ

Благодаря наличию водорастворимой метакриловой кислоты в качестве эмульгаторов могут применяться только устойчивые в кислой среде поверхностно-активные вещества (ПАВ): алкил-(арил)сульфонаты, неионные и катионоактивные эмульгаторы (эстерамин, додециламин и др.) [1]. Инициирование полимеризации осуществляется либо персульфатом калия, либо окислительно-восстановительными системами: а) гидроперекись + диоксималеновая кислота и незначительное количество железа [3]; б) гидроперекись + трилоновый комплекс железа + ронгалит [3, 4].

Технологические схемы полимеризации, отгонки незаполимеризовавшихся мономеров, выделения и сушки каучука принципиально не отличаются от схем, используемых в производстве эмульсионных каучуков. Однако присутствие метакриловой кислоты в смеси мономеров обуславливает некоторые особенности получения карбоксилсодержащих каучуков:

1. Процесс полимеризации проводится только в кислой среде (рН 3—4), обеспечивающей необходимую концентрацию метакри-

ной кислоты в углеводородной среде (образующиеся в щелочной среде соли метакриловой кислоты переходят в водную фазу и не участвуют в реакции) [2].

2. В системах бутадиен — метакриловая кислота и стирол — метакриловая кислота при сополимеризации более активна метакриловая кислота, что следует из значений констант сополимеризации (для первой пары $r_1 = 0,201$ и $r_2 = 0,526$, для второй пары $r_1 = 0,15$ и $r_2 = 0,70$ [1]). В связи с этим, полимер, образующийся на первых стадиях процесса, должен быть заметно обогащен метакриловой кислотой. С увеличением конверсии содержание метакриловой кислоты заметно падает, поэтому для получения карбоксилсодержащего каучука с равномерно распределенными звеньями метакриловой кислоты применяют так называемый компенсационный метод, т. е. кислоту вводят в полимеризационную смесь порционно в три приема (в начале реакции, при конверсии мономеров 13—15 и 28—32%). При этом реакцию сополимеризации бутадиена и метакриловой кислоты, а также бутадиена, стирола и метакриловой кислоты обрывают при сравнительно небольшой конверсии ($55 \pm 2\%$) во избежание образования макромолекул, не содержащих карбоксильных групп. При доведении процесса полимеризации до конверсии мономеров примерно 65% метакриловую кислоту вводят в пять и более приемов по ходу реакции.

3. В системе бутадиен — акрилонитрил метакриловая кислота при сополимеризации распределяется равномерно по цепи полимера, независимо от конверсии, и поэтому метакриловая кислота вводится в полимеризационную смесь одновременно (при загрузке). В этом случае реакцию сополимеризации проводят до конверсии мономеров $60 \pm 2\%$.

4. Обрыв процесса полимеризации проводят раствором диметилдитиокарбамата натрия в щелочной среде, для чего в латекс добавляют 2%-ный раствор калиевой щелочи или аммиак, доводя pH до 7—9. В кислой среде обрыв процесса полимеризации осуществляется водным раствором нитрита натрия.

Особенности выделения из латекса карбоксилсодержащих каучуков обусловлены наличием ионизирующихся карбоксильных групп. В щелочной среде образуются полимерные соли RCOO^-Me^+ , повышающие агрегативную устойчивость латекса [5].

Кинетика коагуляции характеризуется двухстадийным преодолением энергетического барьера, связанным со стабильностью латекса, обусловленной наличием адсорбционного слоя, образующегося за счет эмульгатора и полиэлектролита. Разрушение солевой формы полимера и перевод его в кислотную способствует понижению агрегативной устойчивости системы.

В соответствии с указанными особенностями коагуляция может проводиться двумя методами: а) введением электролита (NaCl), затем кислоты (уксусная, серная); б) предварительным подкислением латекса уксусной кислотой, затем введением элек-

тролита (NaCl , CaCl_2). В обоих случаях обеспечивается выделение каучука с кислотной формой полимера.

По первому методу в производственных условиях проводят коагуляцию бутадиен-нитрильных карбоксилсодержащих латексов, по второму — бутадиен-стирольных. Повышение содержания метакриловой кислоты в сополимере приводит к значительному снижению расхода электролита на коагуляцию. Это указывает на возможность уменьшения высокополярными полимерами с карбоксильными группами агрегативной устойчивости латексов, стабилизированных поверхностно-активными веществами типа RSO_3Na . Этот прием — введение незначительных количеств (до 0,3%) водорастворимых полимеров с карбоксильными группами позволяет значительно снизить устойчивость латексов типа СКС-30-1,25, стабилизированных алкилсульфонатом натрия, к действию электролитов и обеспечить коагуляцию солями одновалентных металлов (NaCl) взамен хлорида кальция.

Аппаратурное оформление процесса коагуляции латексов карбоксилсодержащих полимеров не отличается от принятой в производстве технологии выделения других типов эмульсионных каучуков. При коагуляции латексов карбоксилсодержащих полимеров в нейтральной и щелочной средах солями одно-, двух- и трехвалентных металлов могут образоваться полимерные соли, о чем свидетельствует рост вязкости полимеров. Способность к образованию труднорастворимых в воде полимерных солей в процессе коагуляции солями двухвалентных металлов была использована при получении ионтермоэластопластов (ИТЭП) [6].

Большое значение имеет кислотность воды, применяемой для отмывки каучука от остатков эмульгаторов и электролитов. При pH воды больше 8 с содержанием даже незначительных количеств ионов Ca и Mg (около 2 мг-экв/л) в процессе отмывки образуются труднорастворимые соли полимера и этих металлов, ухудшающие качество готового каучука. При промывке водой с $\text{pH} \leq 6$ этот обмен незначителен. Отмывка от остатков эмульгатора способствует повышению когезионной прочности частиц сырого каучука, что обеспечивает образование прочной, пористой ленты.

Сушка карбоксилсодержащих каучуков может осуществляться в виде крошки в червячных прессах, а также в виде ленты. Однако в последнем случае лента прилипает к оборудованию в процессе сушки, вытягивается и на ней образуются непросыхающие складки, что значительно затрудняет сушку (особенно для бутадиен-стирольных каучуков).

МЕТОДЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

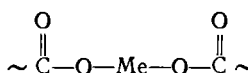
И СВОЙСТВА РЕЗИН КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ

Непределенность и наличие функциональных карбоксильных групп в сополимерах дает возможность образовывать многочисленные типы связей в пространственной структуре вулканизата

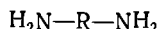
[1, 7, 8]. Следствие высокой реакционной способности карбоксильных групп в качестве вулканизующих агентов можно кроме окисей, гидроокисей и других соединений поливалентных металлов использовать также диамины, гликоли, диизоцианаты, полиэпоксиды. В этих случаях пространственная структура вулканизатов образована за счет ковалентных связей. В зависимости от применяемого вулканизующего агента образуются различные типы поперечных связей:



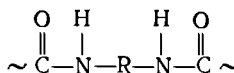
соединения металлов



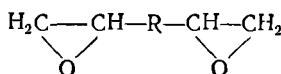
металлоксидная



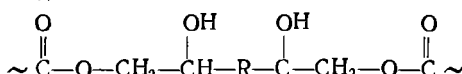
амины



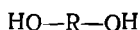
амидная



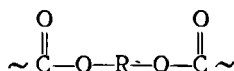
полиэпоксиды



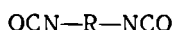
эфирная



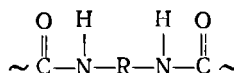
полиспирты



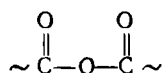
эфирная



диизоцианаты



амидная



ангидридная

Повышенные температуры

Ковалентная вулканизация карбоксилсодержащих каучуков придает резинам свойства, аналогичные эластомерам без карбоксильных групп. Поэтому для карбоксилсодержащих каучуков важное значение приобретает вулканизация с помощью окисей, гидроокисей и других соединений металлов за счет реакции солеобразования. Получаемые при этом резины уже при относительно низком содержании звеньев метакриловой кислоты в сополимере (1—3%) характеризуются высокими механическими и эластическими свойствами. Рентгенографически в солевых резинах при растяжении обнаружен сильный ориентационный эффект. Тем самым установлено, что дефекты в структуре полимерной цепи, обусловленные неоднородностью ее строения, и отсутствие вследствие этого склонности к ориентации и кристаллизации, могут быть компенсированы за счет изменения природы вулканизационной сетки [1].

Необычный комплекс физико-механических свойств солевых вулканизатов обусловлен гетерогенной природой вулканизацион-

ной сетки. Пространственная структура солевых вулканизаторов карбоксилсодержащих каучуков образована за счет присоединения к карбоксильным группам средних солей и сорбированных на непрореагировавших в процессе вулканизации частицах оксидов (гидрооксидов) металлов [9, 10]. Схематическое строение солевых узлов вулканизаторов представлено на рис. 1.

Показано, что энергия солевой связи вулканизаторов каучука СКС-30-1 составляет 4—8 кДж/моль; это значение характерно для межмолекулярных сил [11].

Физико-механические показатели солевых вулканизаторов зависят от ряда факторов, из которых доминирующими являются концентрация карбоксильных групп и природа катиона солевой сшивки. С увеличением содержания метакриловой кислоты в сополимере возрастают напряжение при удлинении 300% и сопротивление разрыву вулканизаторов. Особенно сильное увеличение прочности происходит в бутадиен-стирольном карбоксилсодержащем полимере при повышении содержания метакриловой кислоты до 2—3% (рис. 2) [1]. С увеличением радиуса катиона наблюдается линейное возрастание напряжения при удлинении 300% и сопротивления разрыву резин из СКС-30-1. Максимальными сопротивлением разрыву и эластичностью в широком температурном интервале характеризуются резины с Ba^{2+} [7].

Специфика солевой вулканизационной сетки наиболее ярко проявляется в поведении вулканизаторов при повышенных температурах. На рис. 3 представлены определенные экстраполяцией предельные температуры, при которых происходит полная потеря прочности солевых вулканизаторов. Наименьшей температуростойкостью характеризуются резины с Zn^{2+} , структура которых стабильна до 65°C, а наибольшую температуростойкость (210°C) обеспечивает солевым вулканизаторам Ba^{2+} [12]. Последние характеризуются также и наилучшими динамическими свойствами [7].

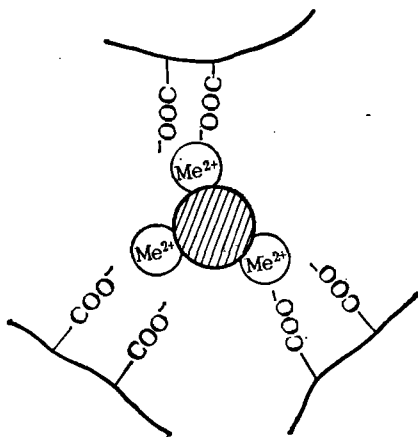


Рис. 1

Схематическое изображение узла вулканизационной структуры резин на основе карбоксилсодержащего каучука.

Способность вулканизатов с ионными связями к обратимому переходу в пластическое состояние и обратно в высокоэластическое с изменением температуры определяет возможность их использования в качестве термоэластопластов [7, 13].

Текучесть солевых вулканизатов проявляется особенно при повышенных температурах [1, 2]. Текучесть вулканизатов легко устраняется при введении в состав резиновых смесей небольших количеств тиурама, серы, перекисей и других вулканизирующих агентов, обеспечивающих образование в структуре вулканизата ковалентных связей. Сочетание стабильных ковалентных связей с ионными способствует значительному улучшению общего комплекса свойств вулканизатов, по сравнению с вулканизатами, содержащими только ионные или ковалентные связи [1, 7]. К необычным свойствам солевых вулканизатов относится также способность их растворяться в определенных условиях [9, 10]. При использовании растворителя, состоящего из бензола с небольшими добавками этанола (10:1), вулканизаты на основе СКС-30-1 с любыми катионами растворяются при обычной температуре. После испарения растворителя пространственная вулканизационная структура восстанавливается, о чем свидетельствуют высокие физико-механические свойства пленок, полученных из раствора.

В процессе изготовления резиновых смесей на основе карбоксилсодержащих каучуков и их переработки часто встречаются с явлением подвулканизации смесей. Основная причина подвулканизации смесей заключается во взаимодействии карбоксильных групп сополимера с соединениями металлов, которое может протекать уже при относительно низких температурах. Эта реакция активируется влагой, присутствующей в резиновых смесях. Было

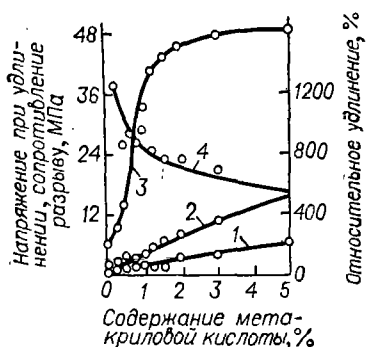
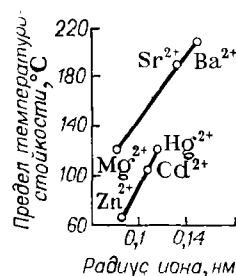


Рис. 2

Зависимость напряжения при удлинении 100% (1) и 300% (2), сопротивления разрыву (3) и относительного удлинения (4) ненаполненных резин на основе СКС-30-1 от содержания метакриловой кислоты в сополимере.

Рис. 3

Влияние радиуса катиона на предел температуростойкости (по сопротивлению разрыву) резин с ионными связями.



установлено, что при содержании в смесях влаги 0,25—0,30% подвулканизации не наблюдается [14]. Поэтому удаление избыточного количества влаги за счет механической обработки смесей при высокой температуре или введение химических веществ, связывающих влагу (обезвоженные кристаллогидраты, цеолиты, окись кальция) является одним из основных путей повышения стойкости резиновых смесей карбоксилсодержащих каучуков к подвулканизации.

Эффективный способ устранения подвулканизации смесей — экранирование поверхности частиц соединения металла защитной пленкой. Например, описан способ повышения стабильности резиновых смесей за счет использования окиси цинка, покрытой сульфидом цинка, и окиси цинка, покрытой фосфатом цинка [8]. Применение органических кислот и их ангидридов в качестве замедлителей реакции солеобразования с окисью цинка снижает подвулканизацию смесей карбоксилсодержащих каучуков и одновременно существенно улучшает свойства вулканизатов [8]. Применение в качестве вулканизирующих агентов алколюатов алюминия, магния, а также различных перекисей двухвалентных металлов (ZnO_2 , BaO_2 и др.) позволяет существенно повысить стойкость резиновых смесей к подвулканизации [7]. Особенностью карбоксилсодержащих каучуков является повышенная стойкость в процессе теплового старения, очень высокое сопротивление разрастанию трещин (больше 300 тыс. циклов) [1]. По комплексу свойств карбоксилсодержащие каучуки представляют существенный интерес для различных областей применения.

Каучук СКС-30-1 используется в производстве искусственной кожи. Карбоксилсодержащий бутадиен-нитрильный каучук СКН-26-1,25 с 1,25% метакриловой кислоты применяется для изготовления теплостойких клеев. Аналогичный бутадиен-нитрильный сополимер СКН-26-5, содержащий 5% метакриловой кислоты, используется в изделиях электронной техники. Карбоксилсодержащие бутадиен-нитрильные каучуки могут быть использованы для изготовления маслостойких прокладок и других формованных изделий, маслобензостойких подошв и т. д. [8].

В настоящее время разработаны различные способы вулканизации карбоксилсодержащих каучуков, практическое использование которых в дальнейшем позволит расширить области их применения.

ЛИТЕРАТУРА

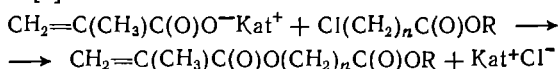
1. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И., Рейх В. Н. и др. «Каучук и резина», 1957, № 3, с. 11—14; № 6, с. 1—6.
2. Brown H. P., Gibbs C. F. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1006—1013.
3. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов. М., «Наука», 1972. 240 с.
4. Куценко Б. Е., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А. Высокомол. соед., 1959, № 1, с. 1830—1839.
5. Береснев В. Н., Таранова Т. В. и др. Тезисы докладов на III Всесоюзной латексной конференции, М., 1968, с. 16—17.

6. *Езриелев А. И., Борисова Т. А. и др.* Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. Днепропетровск, 1973, с. 21—22.
7. *Мужай Андрашне.* Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1968.
8. *Brown H. P. Rubb Chem. a. Techn.,* 1957, v. 30, p. 1347.
9. *Борисова Т. А., Зимин Э. В., Рейх В. Н. и др.* Высокомол. соедин., 1973, т. Б15, № 7, с. 487—491.
10. *Нельсон К. В., Кулькова А. Б.* В кн.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. Л., «Химия», 1965, с. 108—126.
11. *Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Старовойтова Е. И.* ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 535—538.
12. *Зимин Э. В.* Высокомол. соедин., 1967, т. Б9, с. 77—78.
13. *Езриелев А. И.* Авт. свид. СССР 169243, 1960; Бюлл. изобр., 1965, № 6, с. 61.
14. *Буйко Г. Н., Сахновский Н. Л., Евстратов В. Ф. и др.* «Каучук и резина», 1961, № 3, с. 9—15.

**КАУЧУКИ
С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ
СЛОЖНОЭФИРНЫМИ
ГРУППАМИ**

Оптимальные свойства резин различного целевого назначения зависят как от абсолютного количества, так и от соотношения прочных и лабильных межмолекулярных связей [1]. Лабильные связи, образующиеся в процессе серной вулканизации, вследствие высокой реакционной способности снижают термическую и термоокислительную стойкость вулканизатов, являясь одной из важнейших причин их старения [2]. Введение в каучуки карбоксильных групп позволяет создавать сетку из лабильных и одновременно инертных по отношению к углеводородным цепям солевых групп, однако вследствие склонности к скорчингу, быстрого падения физико-механических показателей с ростом температуры и некоторых других недостатков, эти каучуки пока не нашли широкого промышленного применения.

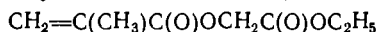
С целью создания каучуков, содержащих группы, способные превращаться при вулканизации в солевые с регулируемой скоростью, предложено вводить сложноэфирные группы, отстоящие от основной полимерной цепи на два и более атома [3]. Такие каучуки получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена или его смесей со стиролом, α -метилстиролом или акрилонитрилом и мономеров, содержащих сложноэфирную группу, в которых двойная связь находится в кислотной части сложноэфирной группы и присоединена к ней через органический радикал, содержащий два или более атома в цепи. Наибольшее значение среди таких мономеров приобрели метакрилаты, синтез которых основан на технически доступном сырье и протекает практически количественно [4]:



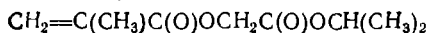
где $\text{Kat}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+$; R-метил, этил, изопропил; $n = 1, 4$.

В качестве сложноэфирных мономеров применяют эфиры метакриловой кислоты:

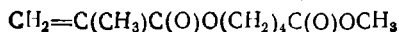
этилкарбоксиметилловый (ЭКМЭМАК)

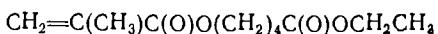


изопропилкарбоксиметилловый (ИКМЭМАК)



метилкарбоксибутиловый (МКБЭМАК)



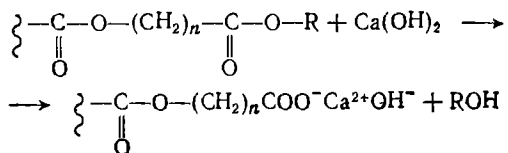


Названия каучуков составляются из буквенных индексов, определяющих используемые мономеры и цифровых индексов, определяющих массовое содержание второго и третьего мономеров в исходной эмульсии. Содержание сложноэфирного мономера указывается в массовых частях на 100 ч. (масс.) основных мономеров, а его структура буквенным индексом, стоящим после его содержания (Э — ЭКБЭМАК, И — ИКМЭМАК, М — МКБЭМАК, без индекса — ЭКМЭМАК). Так, каучук БЭФ-10 — это сополимер бутадиена (100 ч.) и ЭКМЭМАК (10 ч.); БСЭФ-30-10М — сополимер бутадиена (70 ч.), стирола (30 ч.) и МКБЭМАК (10 ч.); БНЭФ-26-7И — сополимер бутадиена (74 ч.), акрилонитрила (26 ч.) и ИКМЭМАК (7 ч.)

В отличие от карбоксилсодержащих каучуки со сложноэфирными группами могут получаться полимеризацией не только в кислой, но и в слабощелочной среде (предпочтительно при $\text{pH} \leq 10$), что позволяет использовать такие доступные биодеструктурируемые эмульгаторы, как мыла синтетических жирных кислот, обычно в количестве 4 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) основных мономеров. Применяются обычные иницирующие системы — гидроперекись + ронгалит + трилоновый комплекс железа (для БЭФ и БСЭФ) и персульфат + триэтаноламин (для БНЭФ) при температуре полимеризации 5—10 и 30 °С соответственно. В отличие от других функциональных каучуков (карбоксилсодержащих, метилвинилпиридиновых) каучуки со сложноэфирными группами не содержат ионизируемых при коагуляции групп, вследствие чего процесс их выделения идентичен выделению аналогичных каучуков без функциональных групп.

Как и все эмульсионные каучуки, БЭФ, БСЭФ и БНЭФ являются статистическими сополимерами, характеризующимися широким молекулярно-массовым распределением. Температура стеклования каучуков БЭФ составляет примерно —80 °С, БСЭФ-30 —55 °С и БНЭФ-26 —40 °С.

Технические свойства резин на основе сложноэфирных каучуков зависят от системы вулканизации. Так, серные вулканизаты этих каучуков не имеют преимуществ перед серными вулканизатами соответствующих нефункциональных каучуков. Ценные свойства резин на основе описываемых каучуков определяются способностью отстоящих от полимерной цепи сложноэфирных групп взаимодействовать в условиях вулканизации с гидроокисью кальция с образованием карбоксилатнокальциевых солевых групп



придающих ненаполненным резинам высокие механические свойства (табл. 1). Применение других сложноэфирных мономеров, не содержащих отстоящих от полимерной цепи сложноэфирных групп, не обеспечивает заметного взаимодействия с гидроокисью кальция и может рассматриваться как подтверждение представленной схемы, предусматривающей именно взаимодействие сложноэфирной группы, отстоящей от полимерной цепи. Выделение изопропилового спирта при солевой вулканизации сополимеров с ИКМЭМАК было подтверждено и количественно изучено [5]. Наличие индукционного периода при вулканизации (табл. 1) повышает устойчивость смесей к преждевременной вулканизации, а широкое плато устраняет опасность перевулканизации и определяет высокую устойчивость резин к старению. Исследование физико-механических показателей солевых вулканизатов на основе БЭФ-10 позволило установить принципиальные отличия от свойств солевых вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков [6], не имеющих прочности при 150 °С. Ниже приведены свойства ненаполненных (I) и наполненных (II) сажей вулканизатов на основе каучуков БЭФ-10 [температура вулканизации 150 °С, продолжительность 60 мин, состав вулканизуемой смеси — 100 ч. (масс.) каучука, 4 ч. (масс.) стеариновой кислоты, 10 ч. (масс.) Са(ОН)₂, для наполненного вулканизата 40 ч. (масс.) сажи ДГ-100]:

	I	II
Напряжение, МПа		
при удлинении 100%		
при 20 °С	7,7	16,8
при 150 °С	3,0	6,3
при удлинении 300%		
при 20 °С	17,2	35,5
при 150 °С	6,6	14,4
Сопротивление разрыву, МПа		
при 20 °С	32,6	37,4
при 150 °С	9,1	19,0
Относительное удлинение, %		
при 20 °С	447	340
при 150 °С	463	350
Остаточное удлинение, %		
при 20 °С	38	30
при 150 °С	6	8

Высокие показатели при 150 °С для солевых вулканизатов БЭФ-10 являются следствием отличий в структуре солевой сетки и, по-видимому, связаны с образованием солевых групп, отстоящих от полимерной цепи.

Скорость солевой вулканизации определяется структурой сложноэфирного мономера и перечисленные выше метакрилаты располагаются в ряд: ЭКМЭМАК > ИКМЭМАК > МКБЭМАК > > ЭКБЭМАК. Для получения оптимальных скоростей вулканизации в качестве сомономера рекомендуется ИКМЭМАК, однако для быстровулканизирующихся каучуков БНЭФ более подходит

Таблица 1

**Механические свойства вулканизатов неаполненных сополимеров
бутадиена, 100 ч. (масс.), и сложноефирного мономера, 10 ч. (масс.)**

Сопономер	Количество Са(ОН) ₂	Продолжи- тельность вулканизации при 150 °С, мин	Механические свойства			
			Напряжение при удлинении 300%, МПа	Сопротивле- ние разрыву, МПа	Относи- тельное удлинение, %	Остаточ- ное удли- нение, %
Метилмет- акрилат	15	180	1,0	1,4	350	14
Хлорэтилме- такрилат	15	180	0,9	1,3	510	19
ЭКМЭМАК	5	30	1,2	2,6	675	40
	5	60	7,9	19,4	525	30
	5	120	6,8	23,4	565	22
	10	30	2,2	4,1	575	34
	10	60	17,1	35,0	505	54
	10	120	19,9	39,4	475	52
	15	30	3,3	4,9	497	30
	15	60	21,3	38,8	490	62
	15	120	23,4	38,4	487	62

Таблица 2

Свойства резины на основе каучука БЗФ-103

Показатели	Исходный образец		Образец после старения при 130 °С в тече- ние 24 ч		Образец после старения при 130 °С в тече- ние 48 ч	
	при 20 °С	при 140 °С	при 20 °С	при 140 °С	при 20 °С	при 140 °С
Напряжение при удлинении 300%, МПа	15,3	3,6	22,7	8,7	—	8,8
Сопротивление раз- рыву, МПа	20,1	7,5	23,1	11,8	21,1	10,4
Относительное удли- нение, %	460	642	312	510	232	415
Остаточное удлине- ние, %	37	25	38	20	23	27
Сопротивление раз- диру, кН/м	98	47	145	—	90	82
Эластичность по от- скоку, %	50	52 *	—	—	—	—
Твердость по Шору	82	—	—	—	—	—
Истираемость по Грасселли, мм ³ /Дж	0,025	—	—	—	—	—
Сопротивление раз- растанию трещин, тыс. циклов	> 2200	—	—	—	1086	—
Скорость роста тре- щин, мм на 100 000 циклов	—	—	—	—	0,44	—

* При 100 °С.

ЭКМАК. Солевая вулканизация может быть ускорена введением активаторов, таких, как стеариновая кислота, гликоли, глицерин, этаноламины. Зимин предложил применять дигидрат сульфата кальция. Этот активатор был использован в стандартных смесях для оценки качества каучуков и в дальнейшем широко применялся в исследованиях [7].

Наряду с системами солевой вулканизации реальные резины должны содержать также системы ковалентной вулканизации, обеспечивающие образование необходимого количества прочных сшивок, определяющих сохранение формы изделия в процессе его эксплуатации, температурный ход эластичности и другие важные свойства. Гидроокись кальция не препятствует проведению серной вулканизации, однако она ускоряет ее, разрушает отдельные ингредиенты систем серной вулканизации и, по-видимому, оказывает существенное влияние на структуру образующейся сетки. Поэтому результаты, полученные при серной вулканизации без гидроокиси кальция, нельзя переносить на вулканизацию в ее присутствии и необходима разработка специальных систем серной вулканизации,

Таблица 3

Свойства резин на основе каучука СКН-28М и БНЭФ-26-7И

Показатели	Резина на основе каучука		
	СКН-26М, вулканизирующая система сера+сантиокюр	БНЭФ-26-7И, вулканизирующая система сера+сантиокюр	БНЭФ-26-7И, вулканизирующая система диметилглюконим+альтакс
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,0	18,5	24,9
Сопротивление разрыву, МПа			
при 20 °С	27,0	24,4	26,7
при 150 °С	4,5	10,2	12,4
после старения при 150 °С в течение 24 ч	5,6	20,9	24,3
Относительное удлинение, %			
при 20 °С	545	395	327
при 150 °С	246	345	400
после старения при 150 °С в течение 24 ч	75	170	210
Сопротивление раздиру, кН/м	39	49	76
Эластичность по отскоку, %	40	41	46
Коэффициент эластического восстановления при 25 °С	0,51	0,19	0,65
Твердость по Шору	63	82	84
Истираемость по Грассели, мм ³ /Дж	0,028	0,036	0,03
Сопротивление разрастанию трещин, ч	14	> 96	> 96
Озоностойкость при концентрации озона 0,001 %, мин	130	270	—
Степень набухания в смеси бензин+бензол (3:1) за 24 ч, %	39,5	36,1	37,7

эффективных в присутствии систем солевой вулканизации. В настоящее время используется система, содержащая 1 ч. (масс.) серы, 0,7 ч. (масс.) сантокура и 1—2 ч. (масс.) окиси цинка (ТУ-38-403-107—73). Эффективным агентом ковалентной вулканизации сложноэфирных каучуков является дикумилперекись.

Для иллюстрации общего комплекса свойств, получаемого при применении сложноэфирных каучуков, приведем данные по испытанию резин протекторного типа на основе БЭФ-10Э (табл. 2) [8]. Резина на основе БЭФ-10Э существенно превосходит обычные протекторные резины по напряжению при удлинении 300%, эластичности при 20°C, твердости, истираемости и особенно по сопротивлению старению и образованию трещин. Практически, старение в течение 48 ч приводило к улучшению свойств резины на основе БЭФ-10Э, главным образом сопротивления раздиру и механических показателей, при высоких температурах.

Испытание каучука БНЭФ-26-7И в сравнении с СКН-26М показало [7, 9], что резины на основе БНЭФ (табл. 3) имеют более высокие твердость, напряжение при удлинении 300%, сопротивление раздиру, разрастанию трещин, старению и прочностные показатели при 150°C, а также озоностойкость. Коэффициент эластического восстановления при -25°C, температуростойкость, сопротивление раздиру, истиранию и эластичность по отскоку зависят от используемой системы ковалентной вулканизации и могут быть существенно улучшены при введении в нее диметилглиоксима.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Гольдберг И. И. и др.* Колл. ж., 1962, т. 24, № 2, с. 14; *Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Лыкин А. С. и др.* Колл. ж., 1966, т. 28, № 3, с. 353.
2. *Dunn I. R., Scanlan I.* The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances, 18. Ed. L. Bateman. London — N. Y., 1963.
3. *Езриелев А. И., Уткина Л. В., Пейзнер А. Б. и др.* Авт. свид. СССР 248216, 1969; Бюлл. изобр., 1969, № 23; англ. пат. 1163924, 1969; канад. пат. 820390, 1969; франц. пат. 1463600, 1966; итал. пат. 785516, 1967; пат. ФРГ 1645624, 1970; яп. пат. 295, 1972.
4. *Боднарюк Ф. Н., Езриелев А. И., Коршунов М. А. и др.* Авт. свид. СССР 301062, 255936; Бюлл. изобр., 1972, № 14, № 16; франц. пат. 2071386, 1971; итал. пат. 879144, 1970; англ. пат. 1242980, 1971.
5. *Смирнова Т. А., Морозов Ю. Л., Гридунов И. Т. и др.* «Производство шин, РТИ и АТИ», 1974, № 12, с. 1—3.
6. *Зимин Э. В.* Высокомол. соед., 1967, т. Б9, с. 77.
7. *Девирц Э. Я., Каплун М. Г., Езриелев А. И. и др.* «Каучук и резина», 1972, № 9, с. 8.
8. *Галыбин Г. М., Езриелев А. И., Емельянов Д. П. и др.* «Производство шин, РТИ и АТИ», 1976 (в печати).
9. *Девирц Э. Я., Каплун М. Г., Кудряшова В. Г. и др.* «Производство шин, РТИ и АТИ», 1974, № 3, с. 1—2.

ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КАУЧУКИ

Под термином «жидкие каучуки» обычно понимают относительно низкомолекулярные линейные полимеры (молекулярная масса 500—10000), имеющих консистенцию более или менее вязких жидкостей. Последнее обуславливает возможность их переработки методами свободного литья или литья под небольшим давлением.

В данной главе будут рассмотрены только жидкие каучуки с углеводородной цепью, поскольку другие типы аналогичных материалов (силиконы, тиокولات, полиэферы) рассматриваются в соответствующих разделах этой книги.

Обычно различают две группы жидких каучуков. К первой группе относят каучуки, не содержащие функциональных групп и каучуки со статистическим распределением групп вдоль цепи. Ко второй группе принадлежат каучуки, содержащие функциональные группы только на концах полимерных цепей. Последние в литературе называют также «телехелатными», «полимеризационноспособными», «преполимерами» и т. д. Этот тип жидких каучуков представляет наибольший интерес, поскольку при образовании сетки за счет концевых функциональных групп возникает структура, не содержащая свободных концов полимерных цепей (рис. 1), что позволяет получать материалы со свойствами, значительно превосходящими свойства аналогичных материалов на основе жидких каучуков такой же молекулярной массы со статистическим расположением реакционноспособных групп.

Наличие в жидких каучуках разнообразных функциональных групп позволяет проводить взаимодействие их с изоцианатами, аминами, эпоксидными и акрилатными смолами и другими соединениями; при этом получают материалы с широким диапазоном свойств — от эластомеров до эластичных пластиков. Кроме того, поскольку жидкие каучуки по природе своей цепи аналогичны обычным высокомолекулярным каучукам, возможно их усиление сажей и другими минеральными наполнителями, а также наполне-

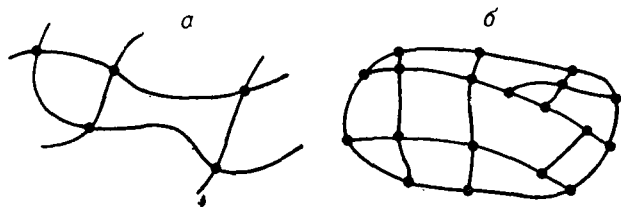


Рис. 1
Трехмерная структура вулканизатов каучуков со статистическим расположением функциональных групп (а) и с концевыми функциональными группами (б).

ние маслами, вулканизация серой в сочетании с агентами, обеспечивающими линейное удлинение молекул, совмещение и совулканизация с известными твердыми каучуками общего назначения. Эти особенности жидких каучуков предоставляют исследователю широкие возможности в области варьирования свойств композиций, получаемых на их основе.

Однако наиболее существенным фактором, определившим бурное развитие химии и технологии жидких каучуков, было создание возможности перевода предприятий резиновой промышленности на совершенно новую, полностью автоматизированную, непрерывную технологию изготовления изделий. Принципиальное отличие этой технологии от известной состоит в том, что процессы смешения и структурирования жидких каучуков по сравнению с высокомолекулярными каучуками осуществляются без применения высокого давления и энергоемкого оборудования. При этом может быть достигнуто не только резкое сокращение числа ингредиентов резиновых смесей, необходимых рабочих площадей и тяжелого оборудования, но и весьма значительное уменьшение численности рабочего персонала при практически полном устранении тяжелого ручного труда [1].

Синтез жидких каучуков, не содержащих функциональные группы и с функциональными группами, статистически расположенными по цепи, осуществляется обычными методами ионной, эмульсионной или растворной полимеризации. Синтез жидких каучуков с концевыми функциональными группами требует применения ряда специфических приемов, обеспечивающих введение этих групп только на концевые фрагменты полимерных цепей. Основным требованием, предъявляемым к процессам такого рода, является практически полное исключение побочных реакций, вызывающих потерю функциональности полимерных молекул. Это требование обусловлено тем, что при низкой молекулярной массе получаемых каучуков роль дефектов сетки, образующейся в процессе вулканизации, оказывается весьма значительной.

Для синтеза жидких каучуков с концевыми функциональными группами могут быть использованы следующие методы.

1. Ионная полимеризация мономеров с образованием живых полимеров и последующим превращением концевых активных центров в соответствующие функциональные группы.

2. Радикальная полимеризация мономеров в двух вариантах: а) с использованием специальных инициаторов, содержащих функциональные группы; б) с использованием «активного» растворителя или специального агента; в этом случае функциональные группы образуются в полимере за счет реакции переноса цепи (теломеризация).

3. Деструкция высокомолекулярных полимеров по двойным связям с образованием функциональных групп в точках разрыва.

4. Полимераналогичные превращения жидких каучуков с концевыми группами путем: а) модификации основной полимерной цепи; б) модификации концевых функциональных групп.

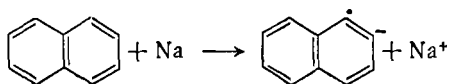
Каталитическая полимеризация. Из известных методов каталитической полимеризации для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами пригодна практически только полимеризация или сополимеризация диолефиновых и олефиновых углеводородов под влиянием щелочных металлов или их металл-органических соединений.

Процесс синтеза осуществляют в несколько стадий: а) получение бифункционального металлорганического катализатора; б) получение живого полимера полимеризацией или сополимеризацией мономеров на катализаторе; в) замена концевых атомов металла в живом полимере на функциональные группы; г) выделение каучука.

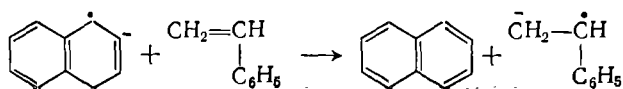
Для получения бифункциональных катализаторов известен ряд способов.

Одним из наиболее простых является полимеризация диена на щелочном металле в среде полярного растворителя. Так как в полярном растворителе константы роста цепи одного порядка с константой инициирования, то при достаточном избытке щелочного металла возможно выделение первичных продуктов, содержащих 2—10 звеньев мономера. В качестве мономеров употребляют диолефиновые или винилароматические углеводороды. Для увеличения поверхности щелочного металла его обычно используют в виде дисперсии в парафинс или вазелине. Чем больше полярность растворителя, чем больше отношение металл: мономер, тем меньше звеньев мономера содержит катализатор [2].

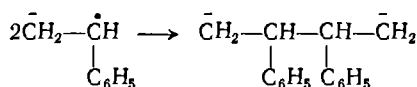
Другим способом синтеза бифункциональных металлорганических катализаторов является взаимодействие щелочных металлов с некоторыми ароматическими углеводородами (нафталин, антрацен, фенантрен, дифенил, терфенил и т. п.), а также с некоторыми ароматическими производными этилена (стильбен, 1,1-дифенилэтилен, трифенилэтилен и т. д.). Реакция протекает обычно в полярных растворителях через стадию образования ион-радикала [3, с. 365]:



В присутствии другого мономера происходит перенос ион-радикала:



Вновь образующийся ион-радикал димеризуется и дает бифункциональный анионный катализатор полимеризации:



В некоторых случаях этим методом возможно получение бифункциональных катализаторов также в среде неполярного растворителя. Поскольку в этом случае реакция идет крайне медленно, используют некоторые механические приемы для активации поверхности щелочного металла: проведение реакции в шаровой мельнице или в специальном диспергаторе [4].

Еще один способ получения бифункциональных металлоорганических катализаторов — это взаимодействие дигалогенидов со щелочным металлом (обычно литием) в среде полярного растворителя при пониженных температурах:



где X — атом галогена.

При проведении реакции в неполярном растворителе или при более высокой температуре получаются в основном продукты циклизации [5].

Основным применением вышеописанных катализаторов является синтез живых бифункциональных полимеров с заданной молекулярной массой и узким ММР. При этом катализатор должен быть растворим в растворе мономера, что легко достигается при применении полярных растворителей. Однако в этом случае затрудняется получение полимеров с высоким содержанием 1,4-звеньев [6].

Катализатор обычно получают следующим образом: к раствору дилитийорганического соединения в полярном растворителе добавляют более высококипящий неполярный растворитель и некоторое количество мономера, затем отгоняют полярный растворитель. Поскольку соединения типа эфиров образуют с литийалкилами прочные молекулярные комплексы, полное удаление полярного растворителя невозможно. С другой стороны, сам катализатор уже содержит значительное количество 1,2-звеньев.

Было предложено использовать в качестве катализатора продукты взаимодействия металлического лития с триалкилвинилсиланами. Процесс гладко протекает в среде неполярного растворителя с образованием дилитийорганических соединений почти с количественным выходом. Однако вследствие большой разницы констант иницирования и роста, образующийся с таким катализатором полимер обладает очень широким молекулярно-массовым распределением (отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 20-30$).

В другой работе в качестве катализатора полимеризации был использован дилитий-*о*-карборан, полученный при металлизации *о*-карборана бутиллитием в среде неполярного органического растворителя [7]. Однако неполное удаление бутиллития приводило

к снижению функциональности катализатора и тем самым к снижению функциональности полимеров, полученных при полимеризации, инициированной дилитий-о-карбораном.

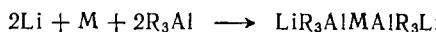
Полимеризация бутадиена или изопрена на металлическом литии в неполярном растворителе приводит к образованию полимера, содержащего до 95% 1,4-звеньев. Однако получить полимеры невысокой молекулярной массы этим способом не удастся даже при большом избытке металла из-за низкой скорости инициирования.

В СССР предложен способ получения полидиенов с концевыми комплексными металлорганическими группами полимеризацией диолефиновых углеводородов на металлическом литии в присутствии триалкилалюминия [8—10].

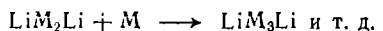
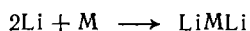
Реакция проводится в неполярном растворителе, благодаря чему полимер содержит 80—90% 1,4-звеньев, при этом триалкилалюминий играет роль регулятора молекулярной массы получающегося полимера.

Реакция протекает в несколько стадий:

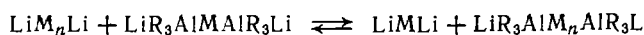
а) образование первичного металлорганического комплекса



б) инициирование и рост полимерной цепи



в) реакция обмена между растущей цепью и первичными литийалюминийорганическим комплексом



Так как при полимеризации на металлическом литии в неполярной среде скорость инициирования чрезвычайно мала, а скорость реакции обмена достаточно велика, в системе содержится очень мало свободных литийорганических соединений и в области низких молекулярных масс степень полимеризации P определяется формулой:

$$P = \frac{2[\text{M}]x}{[\text{R}_3\text{Al}]}$$

где $[\text{M}]$ и $[\text{R}_3\text{Al}]$ — начальные концентрации мономера и триалкилалюминия; x — конверсия мономера.

Металлорганические комплексные соединения являются центрами ассоциации концов растущих полимерных цепей, вследствие чего наблюдается падение скорости полимеризации с увеличением концентрации триалкилалюминия (рис. 2).

Образование ассоциатов обеспечивает интенсивный перенос активного центра реакции роста цепи, что приводит к регулированию молекулярной массы и образованию полимеров с узким

молекулярно-массовым распределением. Металлорганические комплексные соединения содержат связи металл — алкил и металл — полимерная цепь, причем последние имеют аллильный характер и вследствие сопряжения с двойной связью, обладают существенно более высокой реакционной способностью. Это обстоятельство позволяет выбрать условия проведения процесса, обеспечивающие специфический характер переноса активного центра, а также специфический характер взаимодействия конца живой полимерной цепи с соединением, вызывающим образование желаемой функциональной группы.

Таким образом, расположенные на концах полимерных цепей комплексные литийалюминийорганические группы ведут себя как индивидуальный металл и количественно замещаются, например, на гидроксильную группу при взаимодействии с окисью олефина.

В табл. 1 представлены микроструктуры жидких каучуков, полученных на различных катализаторах.

Нарушение функциональности живых цепей в процессе полимеризации может быть вызвано следующими причинами: а) разрушением активного конца живого полимера за счет реакции с примесями в реакционной среде (влаги, кислорода и др.); б) взаимодействием живого полимера с растворителем; в) термическим распадом полимерных металлорганических соединений; г) переносом активного центра реакции роста цепи на мономер или растворитель.

Взаимодействие живого полимера с примесями, содержащими активный атом водорода, приводит, с одной стороны, к образованию моно- и нефункциональных полимерных цепей, с другой стороны, к расширению молекулярно-массового распределения, так как часть цепей теряет способность к росту. Современные методы очистки мономеров и растворителей, используемых в каталитической полимеризации, позволяют достаточно успешно избежать этой причины нарушения функциональности [2], особенно если процесс полимеризации осуществляется в непрерывном варианте.

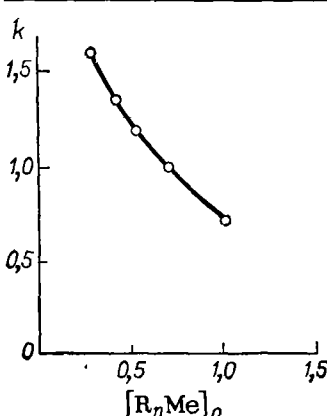


Рис. 2

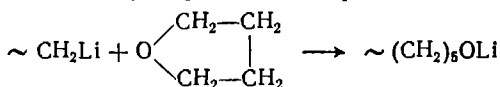
Зависимость константы полимеризации от концентрации металлалкила.

Таблица 1

Микроструктура жидких полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами, полученных с помощью различных катализаторов

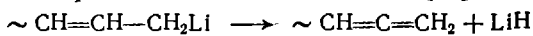
Катализатор	Растворитель		Содержание звеньев бутадиена, % (мол.)			Литера- тура
	для получе- ния катали- затора	для полиме- ризации	цис-1,4	транс-1,4	1,2	
Литий- нафталин	Тетрагидрофуран	—	—	4	96	[11]
Диалитийтетра- фенилэтан	Диэтиловый эфир, тет- рагидро- фуран	Толуол, тетрагидро- фуран	11	15	74	[11]
Диалитий- полиизопрен	Диэтиловый эфир	Цикло- гексан	15—40	45—35	40—25	[11]
Диалитий- полн-2,3 диметил- бутадиен	Гексан	Гексан	16—53	49—37	35—10	[11]
Литий+ +триалкил алюминия	»	»	50—45	40—35	10—20	[8—10]

Использование в процессе получения жидких каучуков полярных растворителей (тетрагидрофурана, диэтилового эфира и др.) обуславливает опасность дезактивации живых цепей за счет реакции по связи углерод — кислород [12—13]:



Указанная реакция для тетрагидрофурана протекает достаточно медленно и представляет практическую опасность при температурах выше 40°C. Однако в ряде других случаев, например при использовании метилаля, процесс эффективно идет уже при комнатной температуре.

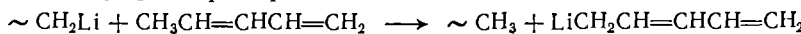
Термический распад металлоорганических концевых групп в полимерных цепях представляет собой процесс отщепления гидрид-иона с образованием двойной связи [13]:



Скорость термического распада возрастает при переходе от лития к натрию и калию, а также при использовании более полярных растворителей, которые могут быть расположены в следующий ряд по возрастанию активности к термическому распаду металлоорганических соединений [14]: алифатические < ароматические < эфирного типа. Скорость термического распада зависит также от природы радикала металлоорганического соединения [15]. Так, для полимерных металлоорганических соединений практически

важен тот факт, что термическая стабильность полистириллития ниже, чем полибутадиениллития.

Процесс переноса активного центра реакции роста цепи является в рассматриваемом случае фактически реакцией металлирования растворителя или мономера живыми металлорганическими цепями [16], например:

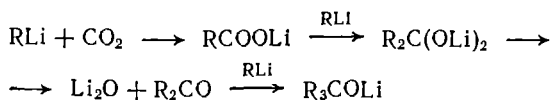


Таким образом, необходимо наличие в металлируемом соединении достаточно подвижного водорода. Растворители эфирного типа значительно облегчают реакцию переноса цепи и, кроме того, сами часто являются объектами металлирования, что служит еще одним доводом к отказу от использования их в процессах получения жидких каучуков методом каталитической полимеризации. Однако в некоторых случаях перенос активного центра возможен также в среде неполярных растворителей. Так, эффективный перенос цепи осуществляется при синтезе бутадиен-стирольных жидких каучуков, если процесс проводят в толуоле в присутствии алкоголятов калия, в качестве добавок сближающих константы сополимеризации. При исследовании кинетики полимеризации 1,3-пентадиена было показано, что если полимеризация *транс*-формы мономера подчиняется закономерностям полимеризации с литийорганическими соединениями, то *цис*-форма ведет себя иначе во всех растворителях: эффективный перенос на мономер обуславливает расширение молекулярно-массового распределения и получение полимера с молекулярной массой более низкой, чем расчетная [17].

Другой группой факторов, способных вызывать нарушение функциональности жидких полимеров, являются побочные реакции, сопровождающие процессы образования функциональных групп на месте активных центров живых полимеров.

Известно, что металлорганические соединения реагируют почти со всеми классами соединений, однако реакций, где атом металла количественно заменяется на соответствующую реакционноспособную группу, известно ограниченное число.

Полимеры с концевыми карбоксильными группами получены при обработке живого бифункционального полимера двуокисью углерода и циклическими ангидридами [11]. Металлорганические соединения при реакции с двуокисью углерода могут давать побочно кетоны и третичные спирты:

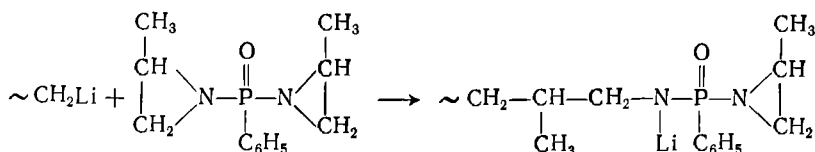


Для сведения к минимуму этих реакций применяют большой избыток двуокиси углерода. Живой полимер либо выливают при перемешивании на твердую двуокись углерода, либо добавляют к раствору двуокиси углерода в различных растворителях, либо добавляют к газообразной двуокиси углерода, находящейся в избытке.

Полимеры с концевыми гидроксильными группами получают при реакции живых полимеров с окисями алкиленов, альдегидами, кетонами [7—11]. Окись этилена и формальдегид образуют первичные гидроксильные группы, при реакции с окисью пропилена и альдегидами (гомологи выше формальдегида) получают вторичные гидроксильные группы, а с кетонами — третичные гидроксильные группы.

Полимеры с концевыми меркаптанными группами получают при обработке живых полимеров серой, тиоокисями и циклическими дисульфидами [11]. Третичные аминогруппы образуются при реакции живых полимеров с *n*-диметиламинобензальдегидом [11]. Полимер с концевыми вторичными аминогруппами был получен при реакции живого полимера с основаниями Шиффа [18].

Полимеры с концевыми этилениминными группами были синтезированы при реакции живых полимеров с бисэтилениминными соединениями [11]. Во избежание реакции сочетания реагент брался в избытке:



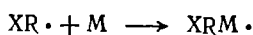
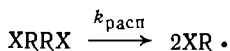
Реакцией эпоксиальдегидов, эпоксикетонов и диэпоксидов с живыми полимерами были получены полимеры с концевыми эпоксидными группами [11]. Полимеры с концевыми эпоксидными группами были также получены реакцией эпихлоргидрина с живым полимером с последующим дегидрохлорированием щелочью [19].

После обработки перечисленными выше реагентами полимеры содержат концевые группы —COOLi, —OLi, —SLi и др. Далее полимер подкисляют растворами серной или соляной кислот, отмывают водой и сушат. Иногда обработку ведут раствором хлористого водорода в толуоле. Затем раствор отфильтровывают от хлорида лития через кизельгур, промывают метанолом и сушат [11].

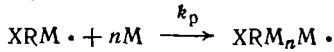
Радикальная полимеризация. Процесс радикальной полимеризации для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами может быть основан на: а) использовании бифункциональных инициаторов полимеризации; б) использовании реакции переноса цепи (теломеризация).

В случае использования бифункциональных инициаторов основные стадии процесса свободнорадикальной полимеризации можно представить следующей упрощенной схемой (X — функциональная группа) [20]:

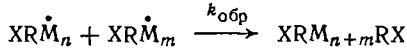
иницирование



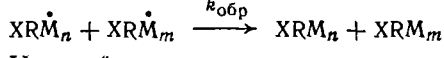
рост цепи



обрыв цепи путем рекомбинации



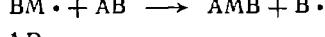
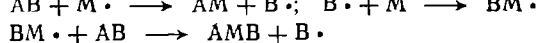
путем диспропорционирования



Из этой схемы видно, что для получения бифункциональных полимеров должны быть выполнены следующие требования: 1) инициатор должен содержать функциональные группы и обладать биструктурой; 2) обрыв цепи при полимеризации должен происходить путем рекомбинации, а не диспропорционирования, и должны быть незначительными константы передачи цепи на полимер, растворитель и т. д.

Установлено, что для изопрена, бутадиена, хлоропрена, стирола, акрилонитрила и тетрафторэтилена реакция обрыва цепи при радикальной полимеризации происходит путем рекомбинации [21].

Полимеризация осуществляется, как правило, в присутствии растворителей. Побочной реакцией, вызывающей нарушение функциональности полимера, является перенос цепи на растворитель с отрывом атома водорода по схеме:



где АВ — растворитель.

Таким образом, в присутствии растворителей наблюдается уменьшение скорости процесса и снижение молекулярной массы образующегося полимера.

Для характеристики растворителей, как передатчиков цепи, Майо ввел понятие константы переноса и определил ее как отношение константы скорости реакции переноса к константе роста цепи [22]. Константа переноса зависит как от природы мономера, так и растворителя, что необходимо учитывать при синтезе каучуков с концевыми функциональными группами.

Качество получаемого каучука определяется в основном стадией полимеризации. В процессе полимеризации необходимо обеспечить постоянство молекулярной массы и высокую бифункциональность полимера. Первый показатель будет зависеть от постоянства отношения концентраций мономера и инициатора $M/\sqrt{I}$. Поскольку во время процесса полимеризации концентрации мономера и инициатора изменяются с разными скоростями, это отношение будет меняться в течение полимеризации, так как в большинстве случаев инициатор расходуется быстрее, чем мономер. Чем больше инициатора введено в начале процесса, тем меньше сократится значение $M/\sqrt{I}$, при некоторой заданной конверсии мономера, и тем медленнее будет возрастать молекулярная масса полимера в течение процесса. С другой стороны, при малой

исходной концентрации инициатора молекулярная масса полимера будет резко возрастать к концу процесса. Постоянное соотношение $M/\sqrt{I}$, а следовательно, и постоянную молекулярную массу можно получить путем определенного добавления инициатора в течение всего процесса. В литературе предлагается ряд уравнений для расчета регулирования количества инициатора. Однако эти уравнения довольно сложные и для их решения требуется вычислительная техника. Поэтому на практике пользуются упрощенными уравнениями или подбирают это соотношение экспериментально, так как во многих случаях неизвестны кинетические константы полимеризационных систем.

Бифункциональные инициаторы, используемые для получения полимеров с концевыми функциональными группами, относятся к двум классам: азонитрильные и перекисные инициаторы.

Одним из преимуществ азонитрильных инициаторов, по сравнению с инициаторами, относящимися к другим классам органических соединений, является то, что разложение их протекает по реакции первого порядка, а скорость разложения зависит только от температуры и не зависит от среды.

Биструктура азонитрильных инициаторов, как будет показано ниже, позволяет получить полимеры с достаточно высокой степенью бифункциональности при условии устранения переноса цепи на полимер и растворитель. Наиболее часто из инициаторов этого класса применяется — 4,4'-азобис(4-циановалериановая кислота), которая позволяет получить полимеры с концевыми карбоксильными группами. Синтез инициатора осуществляется путем конденсации леволиновой кислоты с сернокислым гидразином и цианистым калием или натрием с последующим окислением бромом образовавшегося гидразосоединения в азосоединение [23].

Этот инициатор является смесью двух оптических изомеров: мезо-формы (т. пл. 110—111°C) и рацемата (d, l-формы, т. пл. 128°C), отличающиеся друг от друга по растворимости в воде и органических растворителях.

Реакция распада этого инициатора практически не чувствительна к растворителю и к присутствию мономера [24]. Ниже приведены константы скорости термического распада 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) в различных растворителях:

		[I], моль/л	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4$, с ⁻¹
Диметилформамид			
при 60 °C		0,328	0,13±0,03
при 70 °C		0,382	0,52±0,006
при 80 °C		0,367	1,77±0,04
		0,113	1,78±0,04
		0,400	6,33±0,40
при 90 °C		0,111	1,77±0,04
Диметилформамид + вода	(7 : 3)		
при 80 °C			
Метилэтилкетон при 70 °C		0,175	0,52±0,066
Метилэтилкетон + стирол	(7 : 3)	0,193	0,53±0,0017
при 70 °C			
Вода при 80 °C	-	0,031	1,79±0,04

Молярная энергия активации термического разложения 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты), рассчитанная по приведенным данным, составила $130 \pm 2,1$ кДж/моль. Найденное значение константы $k_{\text{расп}} = 3,15 \cdot 10^{15} \exp(31000/RkT)$, записанное в виде уравнения Аррениуса, близко к значению $k_{\text{расп}} = 1,0 \cdot 10^{15} \exp(31000/RkT)$ — константы скорости термического распада динитрила азоизомасляной кислоты.

Азонитрильные инициаторы могут быть использованы также и для синтеза полимеров с концевыми гидроксильными группами. Описан синтез 4,4'-азобис(4-цианопентанола) на основе ацетопропанола, гидразинсульфата и цианида натрия в условиях, аналогичных синтезу 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) [23]. Также как и последнее соединение, 4,4'-азобис(4-цианопентанол) не чувствителен к индуцированному распаду, не участвует в реакциях передачи цепи и скорость его распада в различных растворителях одинакова [21, с. 267].

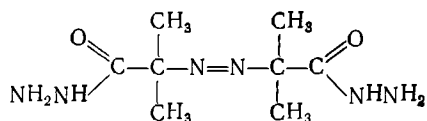
В работах советских исследователей была показана возможность использования этого соединения при полимеризации сопряженных диеновых углеводородов в среде органического растворителя [25]. На основе 1,3-бутадиена получены жидкие полибутадиендиолы (ОБД), отличающиеся высокой бифункциональностью и имеющие узкое молекулярно-массовое распределение [26, 27, с. 109—113; 28]. Об этом свидетельствуют результаты фракционирования полибутадиендиолов, представленные ниже:

Содержание ОН-групп, %	3,45	2,25	1,69	1,30	1,14	0,89	0,85
Вязкость при 25 °С, Па · с	2,5	6,5	9,2	15	16,4	28,1	32,5
$\bar{M} \cdot 10^{-3}$							
эбуллиоскопия	1,01	1,47	2,0	2,64	2,98	3,84	3,97
по $[\eta]$	0,99	1,58	2,06	2,73	3,04	3,8	4,06
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (по CN-группам)	1,26	2,0	2,57	3,32	3,9	4,7	5,0
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (по результатам фракционирования)	1,22	1,29	1,32	1,26	1,26	1,28	1,31

Наряду с олигомерами бутадиена (ОБД) были также получены сополимеры бутадиена с акрилонитрилом (ОБНД) и стиролом (ОБСД).

Позднее аналогичные работы были проведены в США [29]. Однако функциональность полученных полимеров в большинстве случаев была больше двух, что можно, по-видимому, объяснить некоторыми отличиями в условиях синтеза.

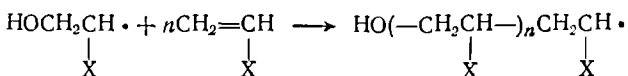
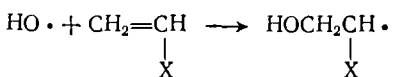
Взаимодействием диметилового эфира азобисизомасляной кислоты с гидразингидратом в растворе этанола был получен азо(бис-изобутирогидразид)



который инициирует радикальную полимеризацию в растворе и в эмульсии и приводит к образованию полимеров с концевыми гидразидными группами [30]. Полученные полиизопрены с молекулярной массой 1700—2500, содержащие от 5,1 до 3,6% гидразидных групп, представляют собой бесцветные вязкие жидкости. Наличие концевых гидразидных групп обеспечивает высокую реакционную способность этих полимеров в реакциях сочетания с диизоцианатами и эпоксидами.

К инициаторам перекисного типа относится наиболее простое соединение — перекись водорода, которая может быть применена для получения полимеров с концевыми гидроксильными группами [31].

При полимеризации винильных мономеров, макромолекулы содержат концевые гидроксильные группы (в случае, если обрыв цепи происходит в результате рекомбинации двух растущих цепей образуются бифункциональные полимеры):



Существенной особенностью процесса является влияние растворителя на скорость распада перекиси, эффективность инициирования полимеризации, а также на функциональность полимера и частично природу концевых групп. Используя различные растворители, например метанол, ацетон, этанол, тетрагидрофуран (ТГФ), этилацетат и меняя условия реакции, можно получить полимеры с функциональностью от нуля до трех гидроксильных групп на макромолекулу [32]. Наряду с гидроксильными группами в полимере образуется некоторое количество альдегидных групп в результате индуцированного разложения перекиси и других побочных реакций [33].

При полимеризации в органических растворителях молярная энергия активации распада перекиси составляет 105 кДж/моль. Скорость распада и эффективность инициирования возрастают при перемешивании реакционной смеси. Увеличение концентрации метанола уменьшает эффективность инициирования за счет «клеточного эффекта» [33].

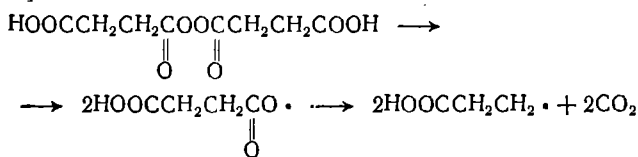
За рубежом из четырех фирм, выпускающих полимеры с гидроксильными группами (полимеры НТВ) фирмы «Гудрич», «Синклер» и «АРКО Кемикл» применяют свободнорадикальную полимеризацию. Способ получения фирмы «Синклер» основан на использовании водного раствора перекиси водорода в качестве инициатора полимеризации при 100—200 °С [34]. Фирма «АРКО Кемикл» производит низкомолекулярные полибутадиендиолы (поли-BD: R-15M; R-45M и сополимеры CN-14, CS-15).

Подобного типа полимеры имеют функциональность значительно больше двух (до 2,9) и высокую дисперсность как по молекулярной массе, так и по функциональности [35].

В процессе получения полимеров происходит, по-видимому, реакция переноса активного центра от радикала $\cdot\text{ОН}$ на полимерную цепь с отрывом атома водорода; образовавшиеся полимерные радикалы могут либо инициировать дальнейший рост цепи с образованием разветвленных молекул, либо рекомбинировать с имеющимися в системе в избытке первичными радикалами $\cdot\text{ОН}$. Последняя реакция приводит к повышению функциональности полимера без изменения его молекулярной массы [36].

Известны также перекисные инициаторы, которые могут быть использованы для получения жидких полимеров с концевыми карбоксильными группами [11, 37]. К таким инициаторам относятся перекиси янтарной или глутаровой кислот, которые могут быть получены из ангидрида янтарной кислоты или из ангидрида глутаровой кислоты путем взаимодействия с перекисью водорода [38].

В отличие от низших гомологов, например диацетилперекиси, пероксидиянтарная кислота достаточно стабильна при хранении при обычных температурах, нечувствительна к толчкам и трению, к воздействию минеральных кислот, что обеспечивает до известной степени безопасность работы с ней. Пероксидиянтарная кислота эффективна при инициировании радикальных реакций. При термическом распаде могут образоваться радикалы двух видов [21, с. 267]:



Любой из этих радикалов может инициировать полимеризацию ненасыщенных мономеров с образованием полимеров, содержащих карбоксильные группы.

По литературным данным [39] около 70% карбоксильных радикалов получают из перекиси с выделением CO_2 , которые образуют полимерные цепи с функциональными COOH -группами и не содержат сложноэфирной группы $-\text{CO}-$.



Скорость термического распада перекиси зависит от природы растворителя. Наибольшая скорость наблюдается в растворе ТГФ, где за 1 ч при 70°C разлагается, практически, вся перекись. Значительно ниже скорость распада в диметилформамиде (ДМФ) (33% за 1 ч) и еще ниже в ацетоне (15%). Термический распад перекиси протекает согласно уравнению первого порядка. Отсутствует зависимость скорости разложения перекиси от начальной концентрации ее в растворителе. Ниже приведены константы скорости рас-

пада $k_{\text{расп}} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ пероксидиянтарной кислоты в различных растворителях при разных температурах, полученные при обчете кривых по уравнению первого порядка:

ДМФ	
при 70 °С	6,3
при 60 °С	2,9
ТГФ	
при 70 °С	40
при 60 °С	13
при 50 °С	2,8
Ацетон (при 70 °С)	2,8

Энергия активации реакции термического распада пероксидиянтарной кислоты в ТГФ равна 105 кДж/моль. Введение в систему мономеров (бутадиена или смеси бутадиена с акрилонитрилом) значительно снижает скорость распада пероксидиянтарной кислоты.

В случае применения перекиси диянтарной кислоты, полученные полимеры имели моно-, би- и трифункциональные молекулы. Однако основная масса полимера (около 75%) содержала бифункциональные молекулы. Содержание монофункциональных молекул составляло 6% и трифункциональных 19% [35].

Некоторые физико-химические свойства полимеров с карбоксильными группами, полученными в присутствии 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) и пероксидиянтарной кислоты, приведены в табл. 2 [37].

Инициаторы перекисного типа были использованы также для синтеза жидких полимеров, содержащих концевые перекисные группы.

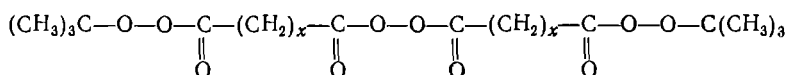
Таблица 2

Физико-химические свойств полимеров и сополимеров, содержащих концевые карбоксильные группы

Полимер	Инициатор	Свойства полимера		
		вязкость при 25 °С, Па·с	средняя молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	функциональность
Полибутадиен	4,4'-Азобис (4-циановалериановая кислота)	20—27	2,0—3,5	1,9—2,0
	Пероксидиянтарная кислота	10—12	3,0	2,0—2,2
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	4,4'-Азобис (4-циановалериановая кислота)	45—150 *	2,8—3,5	1,9—2,0
	Пероксидиянтарная кислота	20—70	3,0	1,8—2,2

* В зависимости от содержания акрилонитрила.

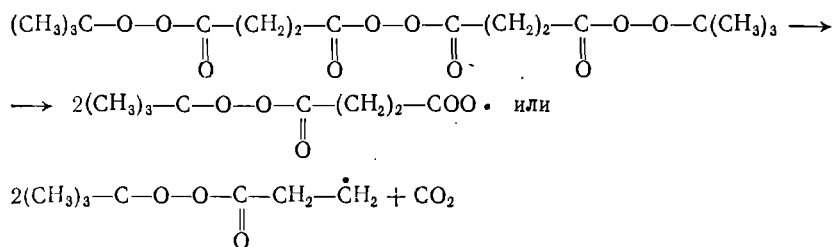
Принципиальная возможность получения таких полимеров была впервые показана на примере использования триперекисных соединений строения [40]:



где $x = 2$ (перекись *O,O'*-карбо-*трет*-бутилпероксисукцинила); $x = 3$ (перекись *O,O'*-карбо-*трет*-бутилпероксиглутарила).

По скорости термического разложения диацильные перекиси и перэфирсы различаются более, чем на два порядка [41]. Сочетание в составе одной молекулы инициатора двух различных по термоустойчивости перекисных групп позволило использовать такие соединения при синтезе полимеров бутадиена.

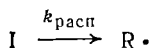
Были получены низковязкие полибутадиены, содержащие на концах цепи перэфирные группы, со среднечисленной функциональностью около 1,8. Это указывает на то, что процесс полимеризации идет в основном за счет термического распада центральной диацильной перекисной группы по схеме:



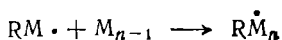
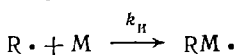
Наряду с описанным выше методом получения полимеров с концевыми функциональными группами при использовании азоти перекисных инициаторов существует и другой, основанный на реакции передачи цепи в процессе полимеризации (теломеризация). В этом случае обрыв цепи осуществляется не путем рекомбинации макрорадикалов, а в результате передачи цепи на соединение, имеющее высокую константу передачи цепи (телоген). Если телоген содержит функциональные группы, то в процессе теломеризации могут быть получены полимеры, содержащие концевые функциональные группы [42].

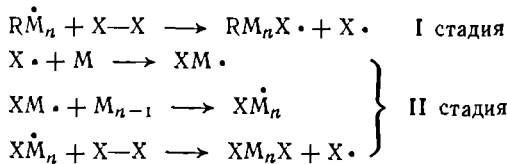
Ниже представлена упрощенная схема процесса теломеризации:

распад инициатора



иницирование полимеризации





где $\text{X}-\text{X}$ = телоген.

Телогеном может быть либо активный растворитель, в среде которого проводится полимеризация, либо специально добавляемое соединение.

Для получения полимеров в качестве телогенов используются в основном соединения с высокими константами передачи цепи, вступающие в теломеризацию с разрывом связи $\text{C}-\text{X}$ (где X — галоген) или $\text{S}-\text{S}$. К таким телогенам относятся: четыреххлористый углерод, четырехбромистый углерод (константы передачи цепи при полимеризации стирола и бутадиена при 60°C соответственно равны $9,2 \cdot 10^2$ и $1,36 \cdot 10^5$), дилаурилдисульфид и др. [32].

В некоторых случаях функциональные группы в теломере представляют собой малоактивные фрагменты телогена и их переводят путем химических превращений в другие функциональные группы, способные участвовать в реакциях конденсации или полимеризации. Так, с целью получения теломеров с концевыми ксантогеновыми, а затем сульфгидрильными и гидроксильными группами была проведена теломеризация различных непредельных соединений в присутствии телогена диизопропилксантогендисульфида [43, 44]. В качестве инициатора использовалась гидроперекись изопропилбензола. Были синтезированы и выделены теломеры — диксантогенаты, с функциональностью близкой к двум, с различной природой молекулярной цепи. Среднечисленная молекулярная масса теломеров изменялась в пределах $(0,1 \div 5) \cdot 10^4$. В дальнейшем путем ряда модификаций были синтезированы теломеры с концевыми сульфгидрильными и гидроксильными группами, на их основе получены полиуретановые и полисульфидные эластомеры с диеновыми и олефиновыми звеньями в молекулярной цепи.

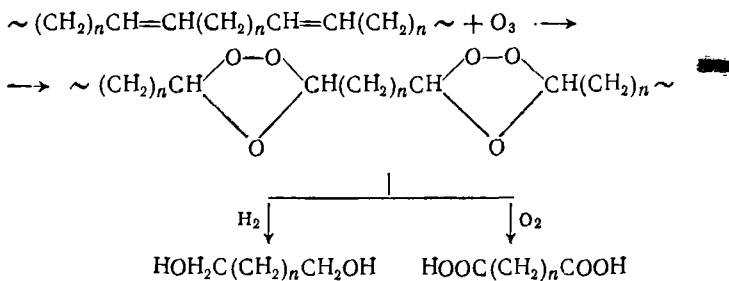
Проведена также теломеризация бутадиена и стирола с телогеном бис(2-аминофенилен)дисульфидом, как в эмульсии, так и в растворе, однако функциональность теломеров с концевыми аминогруппами не была достаточно хорошо воспроизводимой, что объясняется, очевидно, невысокой активностью телогена.

Канадская фирма Полимер Корпорейшн Лимитед путем радикальной теломеризации в присутствии четырехбромистого углерода получила полимеры с бромаллильными группами по концам цепи [45]. Процесс полимеризации может быть проведен одностадийно или двухстадийно. Двухстадийный способ включает предварительное выделение олигомера бутадиена $\text{CBr}_3(-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-)_n\text{Br}$, где $n \equiv 2-10$. Вторая стадия процесса включает

использование этого олигомера бутадиена в качестве регулятора-передатчика цепи в присутствии компонентов системы (инициатора, эмульгатора и т. д.). Одностадийный способ проводится без предварительного выделения олигомера бутадиена.

Полученный полимер имеет вязкость при 25 °С в пределах от 70 до 1400 Па·с и соответственно молекулярную массу от 3800 до 14000.

Метод деструкции высокомолекулярных полимеров. Одним из наиболее часто применяемых методов деструкции является озонлиз высокомолекулярных непредельных полимеров с последующим превращением озонидных колец в те или иные функциональные группы, например:



При этом методе углеводородная цепь жидкого каучука сохраняет структуру исходного полимера. В частности, озонлиз *цис*-1,4-полибутадиена и последующие реакции озонидов должны привести к получению стереорегулярных олигодиолов или олигодикарбоновых кислот. Однако попытка [46] осуществить эту реакцию не привела к успеху. Полученные путем озонлиза *цис*-1,4-полибутадиена и последующего восстановления озонидов литийалюминийгидридом олигодиолы имели очень низкую молекулярную массу (300—400). При уменьшении количества присоединяющегося озона падал выход олигомеров и увеличивался выход твердого нерастворимого продукта.

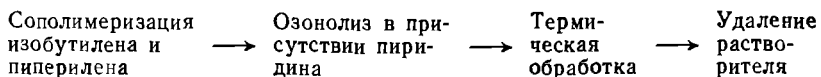
Значительно более перспективным материалом для этого процесса являются сополимеры изобутилена с диеновыми углеводородами. В зависимости от содержания в сополимере диенового компонента при исчерпывающем озонлизе могут быть получены предельные бифункциональные полимеры с молекулярной массой M :

$$M = M_0 \frac{100 - x}{x}$$

где M_0 — молекулярная масса звена полимера; x — содержание диена, % (мол.).

В работе [47] описано получение насыщенных гликолей путем озонлиза бутилкаучука, содержащего 2% (мол.) изопрена. Гликоли имели молекулярную массу близкую к теоретической (2800) и функциональность около 2.

Наиболее полно озоноллиз сополимеров изобутилена с изопреном и пипериленом изучен сотрудниками фирмы «Энджей» (США) [48]. Основываясь на ранее проведенных исследованиях о роли пиридина при озоноллизе ненасыщенных соединений [49], предложена следующая схема синтеза карбоксилсодержащих полимеров из сополимера изобутилена и пиперилена:



Функциональность полученного продукта около 1,8.

Эти исследования завершились организацией промышленного производства карбоксил- и гидроксилсодержащих полимеров (утрез и утрездиол).

Эти олигомеры после отверждения обладают непроницаемостью для жидкостей и газов, длительным сроком службы, стойкостью к действию тепла, полярных растворителей и рекомендуются для изготовления герметиков, адгезивов, компаундов, прокладок, покрытий и т. п. [50, 51].

Полученные путем озоноллиза бифункциональные полимеры отличаются от их непредельных аналогов отсутствием двойных связей и более высокой вязкостью при одинаковой молекулярной массе.

Модификация жидких каучуков. В этом разделе рассмотрены два варианта модификации. Первый — за счет реакций в основной полимерной цепи и второй в результате реакций концевых функциональных групп. Сочетание в полимерной цепи блоков различной природы: жестких и гибких, полярных и неполярных — позволяет реализовать возможность получения в одном материале свойств, присущих каждому из компонентов в отдельности.

Способ получения привитых сополимеров на основе полибутадиенов, содержащих концевые реакционноспособные группы, основан на инициировании процесса прививки винильных мономеров (акрилонитрил, метакриловая кислота, метилвинилпиридин и т. д.) к полимерной цепи бутадиена (или изопрена) под действием перекиси бензоила. При определенных условиях проведения процесса гомополимеризация винильного мономера не наблюдалась [52].

Более подробно изучены свойства сополимеров, полученных прививкой акрилонитрила на полибутадиен с концевыми гидроксильными (сополимер полиакрилонитрила и олигобутадиена, ПАН-ОБД) и карбоксильными группами.

Вязкость сополимеров ПАН-ОБД, как это видно из данных табл. 3, резко возрастает с увеличением количества связанного акрилонитрила по сравнению с обычными сополимерами бутадиена с акрилонитрилом (ОБНД) [27, с. 117—123]. Температура стеклования сополимера ПАН-ОБД не изменяется с увеличением связанного акрилонитрила, что свидетельствует о блочном строении привитого сополимера, тогда как на сополимерах ОБНД с увеличением содержания акрилонитрила температура стеклования

симбатно повышалась. Соответствие молекулярной массы, определенной физическим методом, с рассчитанной по содержанию концевых групп, свидетельствует о бифункциональности сополимеров ПАН-ОБД.

Исследование фракционного и композиционного состава сополимеров полибутадиена с акрилонитрилом, содержащих концевые карбоксильные группы, показало, что привитой сополимер представляет собой смесь, состоящую из полибутадиена (84%) и привитого сополимера (16%). Гомополимер акрилонитрила не обнаружен.

Прививка акрилонитрила идет в основном на цепи средней молекулярной массы. Полибутадиен и привитой сополимер бутадиена с акрилонитрилом, содержащие концевые карбоксильные группы, представляют собой ньютоновские жидкости, эффективная вязкость которых не зависит от приложенного напряжения сдвига. Зависимость логарифма вязкости от обратного значения абсолютной температуры представляют линии, весьма близкие к прямым. По тангенсу угла их наклона определено среднее значение мольной энергии активации вязкого течения $E_{в.т.}$ Для полибутадиена с концевыми карбоксильными группами $E_{в.т.}$ равна 36 кДж/моль, а для привитого сополимера с акрилонитрилом — 58 кДж/моль.

Другим вариантом модификации является гидрирование жидких каучуков. При этом, подбирая условия проведения процесса, можно достичь как модификации только концевых групп, так и основной цепи с получением полимеров, не содержащих двойных связей. В качестве объекта исследования использованы жидкие каучуки, полученные свободнорадикальной полимеризацией в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Проведенная гидрогенизация с помощью эфирного раствора алюмогидрида лития [53] или водородом при нагреве в присут-

Таблица 3

Физико-химические свойства полкдкендколов различного строения

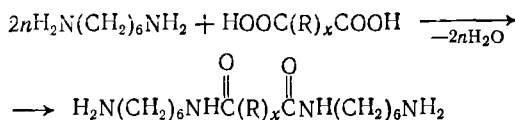
Тип полимера	Содержание акрилонитрила, %	Молекулярная масса		Вязкость при 25 °С, Па·с	Температура стеклования, °С
		эбуллиоскопия	по концевым группам		
ОБД	—	1990	2000	10,0	—79
ОБНД	4,5	2200	2300	13,5	—73
	10	2270	2720	18,5	—62
	13,6	1920	2380	43,7	—59
	14,1	1560	2100	46,5	—59
	16,5	1540	2020	43,4	—55
	19,5	—	1890	103,4	—53
	24,0	1710	2100	166,0	—50
ПАН-ОБД	4,1	2390	2650	33,6	—83
	8,1	2650	2680	83,0	—80
	9,7	2560	2440	106,6	—80

ствии кобальт-кальциевого катализатора [54] позволяет осуществить восстановление только нитрильных групп. Этим способом были получены жидкие каучуки с концевыми аминными группами.

При проведении процесса гидрогенизации в более жестких условиях в присутствии катализаторов — никеля Ренея или никеля на кизельгуре при высоких температурах и давлении можно достичь восстановления не только нитрильных групп, но и двойных связей основной цепи.

Гидрированию подвергали преимущественно полимеры бутадиена, изопрена и сополимеры бутадиена со стиролом, содержащие концевые нитрильные группы. В первом случае — на кобальт-кальциевом катализаторе — получены подвижные жидкости с вязкостью до 100 Па·с (при 25 °С), молекулярной массой около 1500—2500, содержащие от 1,0 до 2,0% первичных аминогрупп. При гидрировании полимеров и сополимеров (5 и 10% стирола) — на никеле Ренея — получены высоковязкие жидкости и твердые продукты с остаточной неопределенностью в диапазоне 1,5—8%, содержащие также концевые первичные аминогруппы.

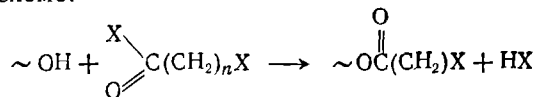
Другой способ получения полимеров с концевыми аминогруппами путем модификации состоит в конденсации гексаметилендиамин с полибутадиеном, содержащим концевые карбоксильные группы. Реакцию проводят при 190 °С в присутствии большого избытка диамина ($\text{COOH}:\text{NH}_2 = 1:10$) по схеме:



где R_x — олигобутадиен [55].

Структура полученного полимера подтверждена химическим анализом функциональных групп и ИК-спектрами. Отмечена высокая реакционная способность полимера в реакции с изоцианатами.

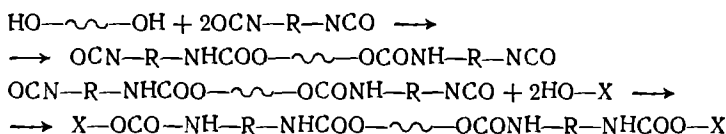
Путем ацилирования в полимерах концевой гидроксильной группы галогенангидридами α - или β -галогензамещенных кислот по схеме:



были получены жидкие полибутадиены с концевыми атомами галогена [56]. При применении галогенангидрида бромуксусной кислоты получен полимер с атомами брома в α -положении к карбоксильной группе. Реакционная способность такого брома в реакциях структурирования аминами очень высока и находится на уровне бромаллильных групп в дибромполибутадиене. Применение галогенангидрида хлоруксусной кислоты приводит к получению полимера с менее реакционноспособными концевыми атомами

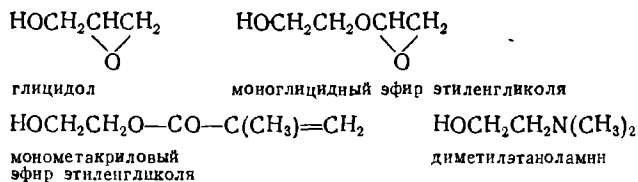
хлора, также находящимися в α -положении к карбонильной группе.

Значительное развитие получил метод модификации жидких гидроксилсодержащих полимеров диизоцианатами и функциональными спиртами [57, 58]. Реакция протекает в две стадии по схеме:



где $\sim$ — полимерный радикал (полибутадиен, полиизопрен и т. д.); X — функциональная группа, используемая для последующего структурирования.

В качестве функциональных спиртов использованы, например: глицидол и моноглицидный эфир этиленгликоля для получения полимеров с концевыми эпоксигруппами; монометакриловый эфир этиленгликоля для получения полимеров с концевыми метакрилатными группами; диметилэтаноламин для получения полимеров с концевыми третичными, аминными группами



Особенность строения получаемых таким методом полимеров заключается в том, что в концевые фрагменты полимерной цепи встроены уретановые мостики, наличие которых обуславливает ряд интересных свойств полимеров. Уретанфункциональные полимеры обладают более высокими физико-механическими свойствами, чем соответствующие полимеры, не содержащие уретановых фрагментов; проявляют аномальное поведение при течении и в процессе реакции структурирования, о чем более подробно будет сказано ниже.

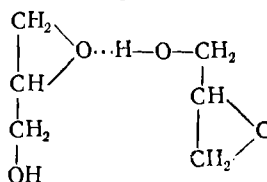
Первая стадия процесса синтеза уретанфункциональных полимеров проводится в условиях, обеспечивающих получение наиболее узкого молекулярно-массового распределения изоцианатного форполимера. Это достигается использованием диизоцианатов с различной реакционной способностью изоцианатных групп, исключением катализатора реакции изоцианат — гидроксил, проведением синтеза при умеренных температурах. Взаимодействие изоцианатного форполимера с функциональным спиртом может протекать не обычно, если функциональная группа расположена достаточно близко к гидроксильной и оказывает влияние на ее реакционную способность.

Кинетика присоединения глицидола существенно иная, чем у бутанола. Наблюдаемое изменение суммарной константы реак-

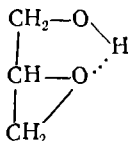
ции $k_{\text{набл}}$ с конверсией является результатом по крайней мере двух факторов, действующих в противоположных направлениях: 1) изменение соотношения ассоциированного и свободного спирта, сопровождающееся падением константы реакции, в соответствии с концепцией Оберта [59]; 2) каталитическое действие уретана, образующегося в ходе реакции [60].

При взаимодействии с бутанолом оба эти эффекта взаимно скомпенсированы, кроме области высоких степеней конверсии, когда относительная доля ассоциированного спирта снижается.

Иная картина наблюдается при взаимодействии с глицидолом. С увеличением конверсии $k_{\text{набл}}$ возрастает. Как показало более детальное исследование, в данном случае преобладающим является катализ уретаном. Влияние изменения концентрации глицидола с конверсией не играет заметной роли, так как по данным ИК-спектроскопии соотношение свободного и связанного глицидола существенно не меняется вплоть до практически полного завершения реакции. Это обстоятельство может быть связано или с большой прочностью ассоциированного комплекса формулы



или образованием внутримолекулярного ассоциата



Увеличение исходной концентрации изоцианатных групп в реакционной смеси приводит к увеличению $k_{\text{набл}}$. Уравнение скорости реакции глицидола с изоцианатной группой имеет вид:

$$v = k_1 [\text{NCO}][\text{OH}]_{\text{гл}} + k_2 [\text{NCO}]^2 [\text{OH}]_{\text{гл}}$$

со значениями констант $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин)}$ и $k_2 = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин)}$.

СВОЙСТВА ЖИДКИХ КАУЧУКОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Молекулярные параметры. К молекулярным параметрам каучуков могут быть отнесены следующие показатели: среднечисленная $\bar{M}_n$ и среднемассовая $\bar{M}_w$, молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, микроструктура основной цепи, среднечисленная $\bar{F}_n$ и среднемассовая $\bar{F}_w$ функциональности, распределение по типам функциональности (РТФ).

Среднечисленная молекулярная масса обычно определяется методами эбуллиоскопии, газовой осмометрии [11], криоскопии. В последнем случае необходимо иметь в виду возможность ассоциации молекул полимера за счет концевых функциональных групп.

Точность определения $\bar{M}_n$ методами эбуллиоскопии и газовой осмометрии составляет 5—10%, хотя по некоторым сообщениям [11] эта погрешность может быть уменьшена. Молекулярная масса $\bar{M}_w$ с достаточной точностью может быть оценена по характеристической вязкости, если для данного типа полимера определены константы в уравнении Штаудингера.

Молекулярно-массовое распределение является особенно важным показателем для жидких каучуков, поскольку они структурируются по концевым функциональным группам и, следовательно, ММР полимера обуславливает характер распределения расстояний между узлами сетки в эластомере. По-видимому, оптимальные свойства характерны для полимеров с наиболее узким ММР [11], хотя прямых экспериментальных данных пока не имеется.

Для определения ММР жидких каучуков пригодны методы осадительной или элюентной хроматографии в различных вариантах. Весьма перспективным методом для исследования ММР полимеров с функциональными группами является гель-проникающая хроматография с использованием жидкостных хроматографов различной конструкции [61].

Функциональность и распределение по функциональности являются специфическими молекулярными параметрами жидких каучуков с концевыми функциональными группами [62, с. 201—235]. Эти показатели имеют чрезвычайно важное значение для качества эластомерных материалов, получаемых на основе жидких каучуков, так как отсутствие функциональной группы на конце полимерной цепи означает образование дефекта в сетке эластомера. Под функциональностью понимают среднее число (или массу) функциональных групп, приходящихся на одну полимерную молекулу.

Отношение $\bar{F}_w/\bar{F}_n$, где $\bar{F}_n$ и $\bar{F}_w$ — среднечисленная и среднemasовая функциональность, аналогично отношению $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, характеризует дисперсию по функциональности, т. е. набор молекул, имеющих различное число функциональных групп в полимерной цепи. Естественно, что полимер, содержащий только один тип молекул, например только бифункциональных, будет иметь отношение $\bar{F}_w/\bar{F}_n = 1$. Среднечисленная функциональность определяется путем деления суммарного количества функциональных групп в полимере на его среднечисленную молекулярную массу.

Для определения среднemasовой функциональности в настоящее время существует только один метод, основанный на определении геля-точки при взаимодействии полимера с полифункциональным агентом [63], функциональность которого известна. Точность указанного метода может составить 2—5%, однако

исследования возможности побочных реакций реальной точность метода ниже.

Если полимер содержит не более трех типов функциональных молекул (нефункциональных, бифункциональных и трифункциональных), то молярные доли каждого типа могут быть рассчитаны по значениям $\bar{F}_w$ и $\bar{F}_n$. В более сложных случаях информацию о функциональном составе каждого каучука дает распределение по типам функциональности (РТФ) [62, с. 215].

Для определения РТФ, так же как и для ММР, используют жидкостную хроматографию, только с той разницей, что носитель в случае определения РТФ активен по отношению к функциональным группам и не активен по отношению к полимерной цепи. При определении РТФ можно применять ступенчатую десорбцию с активной насадкой растворителями с возрастающей долей полярного компонента и жидкостную хроматографию на силикагеле с использованием смешанного растворителя постоянного состава.

В табл. 4 представлены молекулярные параметры гидроксилсодержащих жидких каучуков, полученных разными методами. Каждый метод позволяет варьировать молекулярную массу и, следовательно, содержание гидроксильных групп желаемым образом. Наиболее однородны по РТФ полимеры, полученные радикальной

Таблица 4

Молекулярные параметры полимердиолов, полученных различными методами

Показатели	Каталитическая полимеризация		Радикальная полимеризация		Деструкция бутилкаучука
	старый тип	новый тип	азодинирильный инициатор	перекисный инициатор	
Содержание ОН-групп, %	0,7—1,2	1,0—2,3	0,8—1,7	1,5—2,8	0,7—1,2
Вязкость при 25 °С, Па·с	2—4	1,5—3,0	6—35	5—10	100—200*
Среднечисленная молекулярная масса $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	2,2—4,5	1,5—3,0	2,5—4,0	1,7—3,0	2,0—3,5
Функциональность					
среднечисленная $\bar{F}_n$	1,6—1,8	1,8—2,0	1,9—2,1	1,8—3,0	1,7—1,9
среднемассовая $\bar{F}_w$	1,9—2,1	1,95—2,1	1,95—2,1	2,3—5,0	2,2
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,2—1,4	1,1—1,2	1,2—1,3	1,7—2,3	1,6—1,7
РТФ, % (мол.)					
нефункциональные молекулы	3—10	1—5	—	—	2—4
монофункциональные молекулы	20—30	5—12	1—6	10—20	10—15
бифункциональные молекулы	60—75	80—95	92—98	60—80	75—80
трифункциональные молекулы	0—5	0—5	1—7	10—30	10

* При 50 °С.

Полимеризацией с применением азодинитрильных инициаторов. Полимеры каталитической полимеризации содержат определенные количества монофункциональных фракций, но обладают меньшей вязкостью. Количество монофункциональных фракций удалось уменьшить путем усовершенствования процесса (новый тип каталитической полимеризации). Полимеры, полученные радикальной полимеризацией с применением перекисного инициатора характеризуются дисперсностью по функциональности и молекулярной массе. Деструктивный метод синтеза приводит к полимерам, молекулярные параметры которых близки к результатам, полученным на полимерах, синтезированных в присутствии перекисных инициаторов.

Указанные закономерности верны для полимеров с любыми функциональными группами. Это понятно для каталитической полимеризации, когда функциональные группы вводятся уже после формирования молекулярных цепей. Однако и в области радикальной полимеризации, инициаторы одного класса, но с различными функциональными группами, приводят к одинаковым молекулярным параметрам полимера. Ниже представлены результаты фракционирования полибутадиенов, полученных на инициаторах перекисного типа:

Функциональная группа	ОН	СООН	Сl
Среднечисленная молекулярная масса $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	1,7—3,0	2,0—4,0	3,0
Функциональность			
среднечисленная $\bar{F}_n$	2,0	2,0	2,0
среднемассовая $\bar{F}_w$	2,5	2,5	2,5
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,8—2,0	1,5—1,6	1,5—1,6
РТФ, % (мол.)			
нефункциональные молекулы	1—2	—	—
монофункциональные молекулы	10—15	10	10
бифункциональные молекулы	65—75	75—80	75—80
трифункциональные (и более) молекулы	15—20	10—15	10—15

Полибутадиеновые полимеры, полученные в процессе радикальной полимеризации характеризуются постоянством своей микроструктуры: содержание *транс*-1,4-звеньев составляет 50—60%, 1,2-звеньев 18—25%. Микроструктура основной цепи жидких каучуков, полученных в процессе радикальной полимеризации, принципиально не отличается от микроструктуры высокомолекулярных соединений.

Микроструктура полибутадиенов каталитической полимеризации, полученных с использованием различных катализаторов, существенным образом зависит как от самого катализатора, так и от растворителя и других факторов (см. стр. 417).

Морозостойкость и температура стеклования. Температура стеклования жидких каучуков определяется в первую очередь составом основной цепи. В случае блоксополимеров (табл. 5) или

Свойства жидких полимеров с концевыми гидроксильными группами

Полимер	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	Вязкость при 25 ° Па·с	Температура стеклова- ния, °С
<i>Каталитическая полимеризация</i>			
Полиизопрен	1,0	1,5	—58
	2,0	3,5	—60
	4,0	8,0	—65
Сополимер бутадиена с изопреном (20%)	1,5	1,0	—75
	2,0	2,2	—80
	3,0	3,0	—82
	5,0	4,0	—83
<i>Радикальная полимеризация</i>			
Полибутадиен	1,0	2,5	—75
	2,0	10,0	—78
	3,0	15,0	—80
Сополимер бутадиена с акрилонит- рилом			
	14% акрилонитрила	44,0	—59
	16% »	48,0	—55
	19% »	103,0	—53
	24% »	165,0	—50
<i>Деструкция бутылкаучука</i>			
Полиизобутилен	1,0	28,7*	—
	1,6	46,2	—61
	2,0	61,9	—65
	2,3	68,1	—62
	2,5	91,3	—
	3,6	132,5	—
	3,8	239,0	—

* Это значение вязкости и все нижеследующие при 50 °С.

графт-сополимеров (см. табл. 3) температура стеклования зависит от природы преобладающего мономера и в определенном интервале не зависит от количества второго мономера. Природа концевых функциональных групп практически не сказывается на температуре стеклования.

Однако если судить о свойствах жидких каучуков при пониженных температурах по коэффициенту морозостойкости K_M эластомеров на их основе [64], то хорошо видно влияние взаимного расположения функциональных групп, которое может даже оказаться сильнее влияния температуры стеклования каучука (при использовании одинаковых отверждающих агентов) (табл. 6). Полибутадиен, содержащий только концевые карбоксильные группы, обладает наименьшей температурой стеклования, однако величина K_M сильно изменяется с понижением температуры и достигает значение 0,5 уже при -5°C . Достаточно ввести в

Морозостойкость вулканизатов на основе полимеров и сополимеров, содержащих карбоксильные группы

Тип полимера (сополимера)	Температура стеклования исходного полимера (сополимера), °C	Тип эпоксидной смолы для структур- рования	Морозостойкость вулканизата, °C *	
			$T_{0,8}$	$T_{0,5}$
Полибутадиен с концевыми карбоксильными группами	—82	Ароматическая Алифатическая	5 —20	—5 —30
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом, содержащий концевые карбоксильные группы	—60	Ароматическая Алифатическая	0 —30	—15 —35
Сополимер бутадиена с непредельной кислотой со статистическим расположением карбоксильных групп	—70	Ароматическая Алифатическая	—35 —60	—45 —60

* Морозостойкость определена по зависимости коэффициента морозостойкости K_M от температуры; $T_{0,5}$ и $T_{0,8}$ — температуры, соответствующие значениям K_M , равным 0,5 и 0,8.

полимерную цепь нитрильные или карбоксильные группы и морозостойкость существенно улучшается, несмотря на повышение температуры стеклования. Указанное явление, по-видимому, связано с различным распределением межцепных взаимодействий в эластомерах, в зависимости от местоположения полярных групп в полимерных цепях.

Реологические свойства. Реологические свойства жидких каучуков определяются прежде всего природой основной цепи. При равной молекулярной массе вязкость каучуков возрастает в ряду (табл. 7):

полибутадиен < полиизопрен < полибутадиенакрилонитрил < полиизобутилен.

Поскольку макромолекулы жидких каучуков представляют собой линейные цепи, то каучуки являются жидкостями ньютоновского типа, их вязкость, в большинстве случаев, линейно зависит от молекулярной массы (в логарифмических координатах), т. е. для них справедливо соотношение $\eta = KM^a$. Менее исследовано количественное влияние ММР. Во всяком случае, сужение ММР вызывает уменьшение вязкости при прочих равных условиях. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняются более низкие вязкости (в 2—3 раза) полимеров каталитической полимеризации по сравнению с аналогичными полимерами радикальной полимеризации (см. табл. 5 и табл. 7).

Влияние природы концевых групп оказывается весьма существенным, причем это влияние тем сильнее, чем больше возмож-

Зависимость вязкости жидких каучуков от природы концевых функциональных групп *

Каталитическая полимеризация		Радикальная полимеризация	
природа концевых групп	вязкость при 25 °С, Па·с	природа концевых групп	вязкость при 25 °С, Па·с
Без групп	2,0—3,0	—CN	4,0—7,0
—OH	3,0—4,0	—OH	5,0—10,0
—CH—CH ₂	2,0—3,5	—OH; —CN	12,0—15,0
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$			
—NHCOOCH—CH ₂	15,0 **	—COOH	12,0—15,0
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$			
—NHCOOCH ₂ CH ₂ OCOC(=CH ₂)CH ₃	9,0 **	—COOH; —CN	20,0—27,0

* Молекулярная масса полимеров 3000—4000.

** При 50 °С.

ность ассоциации молекул. Такая ассоциация наиболее заметна, когда в концевых фрагментах имеются полярные группы. Так, нитрильные группы, остающиеся в гидроксил- и карбоксилсодержащих полимерах, существенно увеличивают вязкость последних. Еще более сильно этот эффект проявляется в каучуках с эпоксидными и акрилатуретановыми группами, в связи с чем течение этих полимеров характеризуется некоторыми аномалиями.

Полимер с эпоксидуретановыми группами обладает значительно более высокой вязкостью, чем аналогичный полимер, не содержащий таких групп. Зависимость вязкости от температуры — нелинейна (в координатах Аррениуса), т. е. энергия активации вязкого течения изменяется с температурой, что указывает на обратимый распад физических связей между полимерными цепями при повышении температуры. С уменьшением молекулярной массы вязкость возрастает. Это можно объяснить увеличением концентрации концевых групп, что приводит к увеличению густоты «квасцетки», образованной за счет ассоциации концевых фрагментов полимерных цепей (рис. 3). Связь между полимерными цепями осуществляется за счет водородных связей, что было доказано путем изучения ИК-спектров этих полимеров. Разрушение ассоциатов разбавителями сопровождается резким падением вязкости полимера. Это особенно сильно проявляется, если разбавитель содержит протондонорные или электроноакцепторные группы, способные взаимодействовать с водородными связями в ассоциате [65].

Реакционноспособность концевых функциональных групп. Реакционная способность функциональных групп в жидких каучуках

может оказывать влияние на свойства эластомеров, так как неполное протекание реакции отверждения в этом случае создает дефекты в вулканизационной сетке, аналогичные тем, которые вызывает нарушение функциональности на стадии синтеза исходного каучука.

В этом разделе представлены некоторые данные о взаимном влиянии при реакциях структурирования различных реакционно-способных групп, содержащихся в жидких каучуках. Так, например, карбоксильные группы в каучуках, полученных методом ра-

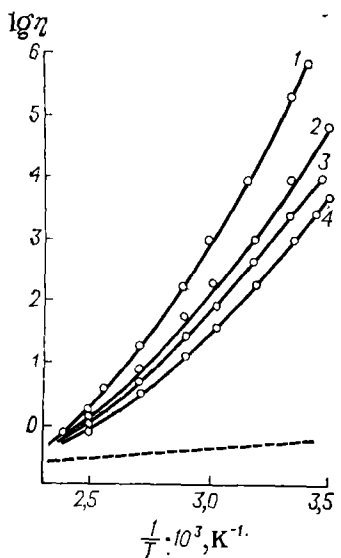


Рис. 3

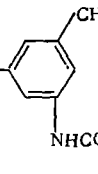
Температурная зависимость вязкости блоксополимера бутадиена и изопрена с различной молекулярной массой без функциональных групп (---) и с эпоксиуретановыми группами (—):

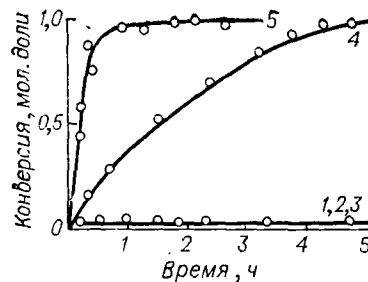
1— $M=0.5 \cdot 10^3$; 2— $M=10^3$; 3— $M=1.5 \cdot 10^3$; 4— $M=3 \cdot 10^3$.

Рис. 4

Кинетика гомополимеризации полимеров, обладающих концевыми фрагментами различного строения:

1— $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$; 2— $\sim \text{NHCOOR} + \sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$; 3— $\sim \text{NHCO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$;

4— $\sim \text{NHCO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$; 5— $\sim \text{O}-\text{CONH}-$  $\text{NHCO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$.



дикальной полимеризации в присутствии азодинитрильного инициатора, обладают более высокой реакционной способностью, чем карбоксильные группы в таких же каучуках, полученных с использованием перекисных инициаторов [11]. Это объясняется тем, что первые более склонны к ассоциации за счет присутствия нитрильных групп, на что указывает их повышенная вязкость.

Указанное явление более подробно было исследовано в уретанфункциональных каучуках с помощью соответствующих модельных соединений, кинетика самоотверждения которых под влиянием кислых катализаторов представлена на рис. 4. В случае отсутствия уретановой группы (кривая 1) или расположения ее в другой полимерной цепи (кривая 2), или в одной полимерной цепи с эпоксидной группой, но достаточно далеко от нее (кривая 3), процесс практически не протекает в данных условиях. Эффект вызывает лишь близкое расположение эпоксидной и уретановой групп (кривая 4), причем введение двух уретановых групп еще более ускоряет процесс (кривая 5).

Реакция отверждения полимеров с концевыми эпоксиуретановыми фрагментами подчиняется соответственно первому или второму порядку, который сохраняется до самых высоких значений конверсии, несмотря на резкое возрастание вязкости системы. Процесс контролировался до точки геля по расходу эпоксигрупп, а после точки геля — по изменению степени набухания. Соответствующие константы скорости зависят от начальной концентрации реагирующих групп: в логарифмических координатах константа возрастает пропорционально начальной концентрации в степени 3—6. Это явление может быть интерпретировано при предположении об образовании многомерных ассоциатов концевых фрагментов полимерных молекул, причем реакционная способность эпоксиуретановых групп, входящих в состав ассоциатов, значительно выше, чем реакционная способность неассоциированных групп.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Литьевые резины. Макромолекулы жидких каучуков, рассматриваемых в этой главе, являются карбоцепными, т. е. аналогичными по своей природе соответствующим высокомолекулярным каучукам общего назначения. Характер концевой группы в жидком каучуке определяет выбор вулканизирующей системы и, в конечном счете, оказывает существенное влияние на свойства получаемых резин [66—68]. Правильно подобранная система отверждения (удлинитель цепи, сшивающий агент, катализатор, наполнитель, температура и продолжительность процесса и др.), а также метод структурирования (например, одно- или двухстадийный процесс отверждения, порядок смешения и т. д.), являются одними из наиболее решающих факторов, определяющих свойства конечного продукта.

Для того чтобы резины на основе жидких каучуков, сохраняя преимущества на стадии переработки, были сопоставимы по своим свойствам с вулканизатами высокомолекулярных каучуков, необходимо выполнение следующих требований. Жидкий каучук должен быть линейным, иметь высокую степень функциональности, узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение по типу функциональности (РТФ), иметь достаточно реакционноспособные группы, способные к реакциям удлинения цепи. Для достижения цели, определенной в этих требованиях, необходимо, чтобы жидкий каучук не имел разветвленности. Есть предположение, что по аналогии с высокополимерами разветвленность может быть причиной ухудшения таких показателей резин, как теплообразование и выносливость [69].

В работе [70] была исследована зависимость свойств диенуретановых эластомеров, полученных на основе полибутадиеنديола (ОБД), от содержания монофункционального компонента (2-пентанола) при изменении среднemasовой функциональности F_w от 2 до 1,53, когда максимальное количество спирта составляло 1,8 моль на 1 моль полидиола. При этом было установлено, что не все смеси, содержащие монофункциональный компонент, отверждаются с помощью толуиленизодицианата и триметилпропана. При среднemasовой функциональности меньшей 1,65 содержание золь-фракции W_s в эластомере резко возрастало и при $F_w = 1,53$ (рис. 5) полиуретаны на основе ОБД оказались полностью растворимы. Было показано [64], что даже при небольшом изменении функциональности с 1,65 до 1,87 прочность эластомеров на основе полибутадиенизопрендиолов возрастает в 1,5 раза при 20 °C и вдвое при 100 °C.

Влияние молекулярно-массового распределения каучуков на

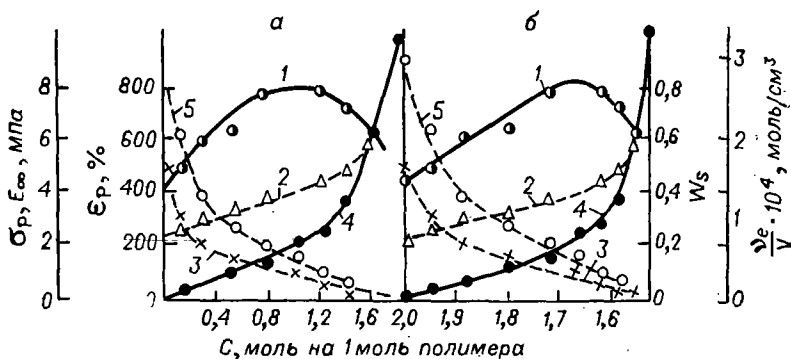


Рис. 5
Зависимость сопротивления разрыву σ_p (1), относительного удлинения ϵ_p (2), равновесного модуля E_∞ (3), содержания золь-фракции W_s (4) и концентрации эффективных цепей ν_e/V (5) от содержания 2-пентанола (а) и среднemasовой функциональности (б) диенуретановых эластомеров на основе полибутадиеنديола.

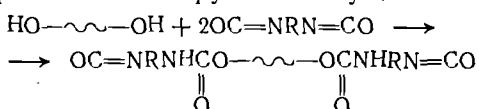
свойства резин до настоящего времени исследовано мало. Лишь в вышеупомянутой работе [11] отмечается, что изменение ММР жидких каучуков может отражаться на свойствах их вулканизатов.

Влияние РТФ на свойства диенуретановых эластомеров показано на примере полибутадиендиолов радикальной полимеризации в работе [71]. Реакционная способность концевых групп в жидких каучуках и их функциональность оказывают существенное влияние на свойства эластомеров вследствие особенностей формирования пространственной сетки при структурировании жидких каучуков.

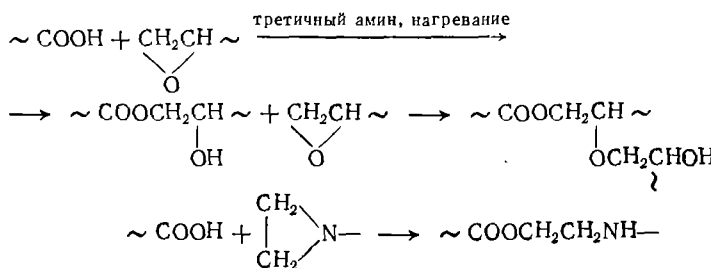
Из результатов определения содержания золь-фракции и расчета доли эластически активного материала пространственной сетки резин на основе жидких каучуков эти параметры, как было показано в ряде работ [72—74], несравненно больше зависят от глубины реакции структурирования, чем у серных вулканизатов обычных каучуков. Гелеобразование при синтезе резин на основе жидких каучуков начинается лишь при глубине структурирования около 60%, а в обычных каучуках уже на начальной стадии процесса, когда сшивание прошло всего на несколько процентов. Вследствие этого даже относительно небольшие изменения глубины структурирования жидких каучуков могут привести к значительным колебаниям доли активного материала сетки в таких резинах.

Исследование вулканизации жидких каучуков, содержащих различные концевые группы (ОН, СООН, NH₂, Br) в ненаполненных [66] и наполненных смесях [64] выявило определенные закономерности.

Реакция структурирования жидких каучуков с концевыми гидроксильными группами осуществляется по следующей схеме:

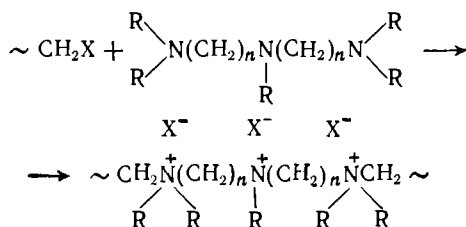


Взаимодействие форполимера с низкомолекулярными диолами, триолами или аминами ведет к образованию вулканизационной сетки. Структурирование можно осуществлять одностадийно, без предварительного получения форполимера. Каучуки с концевыми карбоксильными группами структурируются эпоксидами, азиридинами (или комбинацией этих соединений) по схеме:



Каучуки с аминогруппами отверждаются эпоксидами или изоцианатами по вышеприведенным схемам.

Структурирование каучуков с концевыми группами, содержащими галоген, осуществляется в основном с помощью аминов. Лучшие результаты достигнуты при использовании третичных аминов. В этом случае образуется сетка с четвертичными аммониевыми (кватернизованными) связями по схеме:



Из данных, представленных в табл. 8 видно, что наиболее высокие механические свойства имеют вулканизаты на основе жидких каучуков, содержащие концевые гидроксильные группы.

При исследовании структурирования жидких каучуков, содержащих концевые карбоксильные группы, эпоксидными соединениями, установлено, что реакция удлинения цепи проходит на небольшую глубину и может сопровождаться побочными реакциями, например гомополимеризацией эпоксида или присоединением эпоксида к гидроксильной группе [75].

Таблица 8

Свойства ненаполненных вулканизатов на основе жидких полибутадиенов радикальной полимеризации, содержащих различные концевые группы

Концевая группа	Вулканизирующий агент	Свойства вулканизата						
		напряжение при удлинении 100%, МПа	сопротивление разрыву, МПа	относительное удлинение, %	остаточная деформация, %	сопротивление раздиру, кН/м	эластичность по отскоку, %	твердость по ГМ-2
—COOH	Смола ЭД-5	0,6	1,8	500	4	—	—	—
—NH ₂	»	1,6	2,0	165	0	—	—	—
—Cl	Метилированный триэтиленetetрамин	1,2	2,4	320	8	9	55	56
	Метилированный гексаметилендиамин	1,3	4,6	513	20	7	58	62
—Br	Метилированный триэтиленetetрамин	1,7	6,0	480	20	13	51	64
—OH	Триметилпропан	1,3	3,5	300	0	11	57	61
	4,4'-Метиленбис(2-хлоранилин) + 2,4-толуиленизоцианат	6,5	15,0	520	15	45	65	80

Применение азиридиновых производных при структурировании этих каучуков также не дает удовлетворительных результатов вследствие гомополимеризации азиридинов в процессе отверждения. Свойства резин на основе этих каучуков, а также каучуков с концевыми аминогруппами, при структурировании эпоксистомлами хуже, чем у диенуретановых или диенмочевинуретановых резин.

Вулканизаты на основе жидких каучуков с концевыми группами, содержащими галоген, занимают по своим свойствам промежуточное положение между эластомерами, полученными на основе каучуков с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами [64, 66].

Было показано [76], что общая форма кривой напряжение — деформация для вулканизатов жидких каучуков близка к теоретической кривой, предсказываемой гауссовой теорией каучукоподобной эластичности. Однако более низкая прочность на разрыв и относительное удлинение по мнению авторов объясняются относительно коротким расстоянием между сшивками в сетке жидкого каучука.

В связи с этим предпринимаются попытки синтеза сополимеров, содержащих сегменты как полярных, так и углеводородных каучуков, которые обладали бы самоусилением за счет включения жестких блоков и сохраняли преимущества углеводородных каучуков за счет гибких фрагментов цепи. Эта идея была экспериментально подтверждена в ряде работ путем сочетания полибутадиендиола или полибутадиендиамина с изоцианатными преполимерами сложных полиэфиров или с полисопряженными ароматическими олигомерами линейной структуры [77, 78].

Полученные данные указывают на предсказываемый эффект усиления. При изучении прививки акрилонитрила к жидким каучукам, содержащим концевые функциональные группы, и исследовании структурирования таких графт-сополимеров была показана возможность существенного улучшения прочностных свойств резин и сохранения их при пониженных температурах [67].

Развиваются работы по получению привитых сополимеров с пространственной сеткой на основе жидких каучуков и олигоэфиракрилатов [66, с. 16]. Реакции в таких композициях приводят одновременно к вулканизации, прививке и гомополимеризации. При этом гомополимер, являясь, как правило, нежелательным побочным продуктом, в данном случае выполняет роль активного наполнителя. Из жидких олигодиенов и олигоэфиракрилатов без введения специальных наполнителей методом литья были получены резиновые изделия, отличающиеся высокими прочностью, стойкостью к старению и другими ценными свойствами.

В какой-то степени аналогичное явление наблюдается при использовании реакции тримеризации изоцианатов для отверждения жидких каучуков с концевыми гидроксильными группами. Варьируя избыток мономерного диизоцианата, можно получить как ненаполненные вулканизаты, так и вулканизаты с активным

наполнителем, роль которого играет сшитый триизоциануратный полимер диизоцианата.

Процесс протекает под влиянием оснований, из которых для синтеза эластомеров наиболее удобным оказался комплексный катализатор, состоящий из третичного амина и окиси олефина, поскольку он позволяет осуществлять регулирование скорости процесса в достаточно широком интервале. Исследование кинетики реакции [79] показало, что процесс представляет собой своеобразный вариант анионной полимеризации, скорость которой описывается уравнением первого порядка.

Вследствие большой разницы констант соответствующих реакций при одностадийном способе получения эластомеров сначала протекает практически только реакция уретанообразования и лишь после исчерпания гидроксильных групп начинается тримеризация оставшихся изоцианатных групп с образованием трехмерных узлов. Таким образом, при отношении диизоцианат:полимердиол меньше двух происходит удлинение цепи и снижение густоты сетки тем больше, чем меньше избыток диизоцианата. Если указанное отношение больше двух, происходит сотримеризация мономерного и полимерного диизоцианата с образованием блоков активного наполнителя в узлах сшивки (рис. 6).

Основным преимуществом тримеризации, как способа структурирования, является хорошая совместимость всех компонентов системы с неполярными полимердиолами, возможность использования простого одностадийного способа, простота регулирования густоты сетки путем изменения отношения диизоцианат:полимердиол.

Варьированием природы и количества третичного амина и окиси олефина можно добиться требуемой жизнеспособности

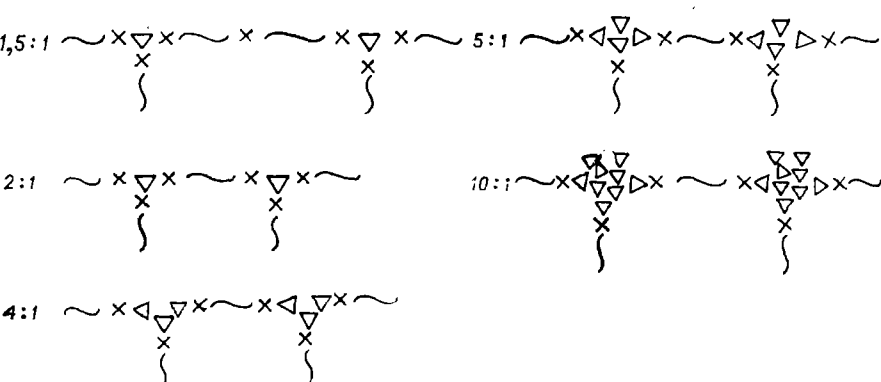


Рис. 6

Структура вулканизата, полученного методом тримеризации при различном соотношении диизоцианат:полимердиол:

x — уретановые группы; ∇ — триизоциануратные циклы.

реакционной массы при температуре отверждения в интервале от -10 до $+120^{\circ}\text{C}$.

Исследования, направленные на получение саженаполненных резин, имеют особенное значение. Было установлено, что жидкие каучуки, вследствие их структурной однородности с высокомолекулярными каучуками, способны совмещаться с обычно используемыми компонентами и усиливаться сажей. Это открывает возможности существенного снижения стоимости резиновых смесей и достижения свойств, присущих резинам на основе стандартных каучуков (табл. 9).

Для реализации возможных преимуществ в условиях переработки жидких каучуков должны быть разработаны соответствующие методы получения наполненных смесей. Одна из трудностей в работе по смешению жидких каучуков с наполнителем заключается в том, что смесь превращается в пасту (чем лучше диспергирована сажа, тем паста менее подвижна), сохраняющую

Таблица 9

Свойства саженаполненных вулканизатов на основе жидких полибутадиеновых каучуков с различными концевыми группами

Показатели	Концевая группа			
	гидроксильная	карбоксильная	бромалкильная *	бромаллильная **
Напряжение при удлинении 300 %, МПа				
при 20°C	10	—	8,0	—
при 100°C	9,0	—	8,5	—
Сопротивление разрыву, МПа				
при 20°C	21,5	14,3	16,8	13,2
при 100°C	11,5	9,5	10,5	8,0
после теплового старения	18,6	—	—	—
Относительное удлинение, %				
при 20°C	550	335	490	450
при 100°C	350	195	350	290
Сопротивление раздиру, кН/м				
при 20°C	60	35	73	70
при 100°C	37	—	46	—
Эластичность по отскоку, %				
при 20°C	40	33	40	36
при 100°C	50	45	45	40
Твердость по ТМ-2				
при 20°C	72	80	74	75
при 100°C	66	72	66	67
Астираемость на приборе МИР-1, $\text{мм}^3/\text{Дж}$	0,07	0,148	0,151	0,157
Гистерезисные потери K/E	0,17	0,22	0,21	0,28

* Каучук получен во ВНИИСК.

** Каучук фирмы «Полимер Корпорейшн», Канада.

высокую адгезионную и низкую когезионную прочность исходного материала [80]. Поэтому особенно важным является конструирование единой перерабатывающей установки, состоящей из смесителя, из которого материал непосредственно поступает в машину для литья под давлением, чтобы обеспечить его транспортирование.

В результате работ, проведенных исследовательской Ассоциацией по резинам и пластмассам «RAPRA» (Англия), разработан и изготовлен опытный смеситель непрерывного действия, позволяющий приготавливать 20 л/ч хорошо диспергированной сажеполимерной композиции [81].

В СССР разработан оригинальный способ приготовления сажевых композиций и реакционных смесей на их основе [82].

Промышленное применение саженаполненных композиций на основе жидких каучуков осложнено тем, что в данном случае реакционные смеси представляют собою не жидкости (как это имеет место при синтезе ненаполненных резин), а пасты. В связи с этим казалось бы отпадает такое важное преимущество жидких каучуков, как возможность их применения для перевода резиновой промышленности на прогрессивную технологию производства изделий методом литья. Однако, как это видно из табл. 10 [76], при прочих равных условиях кажущаяся вязкость сажевых смесей на основе жидких каучуков на 1,5 порядка и более меньше, чем у обычных резиновых смесей на основе высокомолекулярных каучуков.

При скоростях сдвига, превышающих 10^3 с^{-1} , вязкость жидких саженаполненных композиций становится такой же, как исходных жидких каучуков. Кроме того, для сажевых смесей на основе жидких каучуков характерен эффект «последствия»: так, повышение вязкости с 200 Па·с (достигнутой в результате высокой скорости сдвига) до 450 (вязкость той же смеси перед приложением сдвиговых усилий) достигается только через 3—4 ч. Все это значительно облегчает приготовление реакционных сажевых сме-

Таблица 10

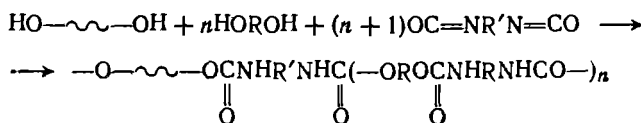
Изменение вязкости саженаполненных смесей в зависимости от способа приготовления резиновой смеси

Способ приготовления резиновой смеси и изделий	Скорость сдвига, с^{-1}	Кажущаяся вязкость (в Па·с) при 30 °С смесей на основе	
		каучуков СКС	жидких каучуков
Прессование	1—10	$2 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^3$
Вальцевание или каландрование	10— 10^2	$4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^2$
Шприцевание	10^2 — 10^3	$7 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^2$
Инжекционное литье	10^3 — 10^4	$1,5 \cdot 10^3$	92

сей и позволяет осуществлять их переработку в изделия литым под давлением почти на 2 порядка меньшем применяемого при литье резинотехнических изделий из обычных высокомолекулярных каучуков [64].

Полидиенуретановые термоэластопласты. Своеобразным типом углеводородных полиуретанов являются уретановые термоэластопласты на основе жидких каучуков с концевыми гидроксильными группами. Такие термоэластопласты (ТЭП) занимают промежуточное положение между уретановыми ТЭП на основе сложных или простых полиэфиров и бутадиен-стирольными ТЭП.

Синтез полидиенуретановых термоэластопластов может быть осуществлен одно- или двухстадийным способом по схеме:



где R и R' — радикалы гликоля и диизоцианата соответственно, составляющие уретановый блок термоэластопласта.

В случае двухстадийного способа предварительно синтезируют изоцианатный форполимер из жидкого каучука и удвоенного количества диизоцианата, который затем смешивается с гликолем и остальным количеством диизоцианата.

Синтез и свойства полидиенуретановых ТЭП различных типов описаны в ряде работ [27, стр. 132—138; 83]. Свойства ТЭП можно варьировать в широких пределах путем изменения состава основной цепи жидкого каучука, природы диола и диизоцианата, а также мольного отношения диол:жидкий каучук = n.

В зависимости от природы основной цепи исходного каучука, ТЭП могут быть разделены на два типа: с неполярным эластичным блоком (бутадиен, изопрен и их сополимер со стиролом) и с полярным эластичным блоком (бутадиен-акрилонитрил).

Замена бутадиена на изопрен приводит к улучшению физико-механических свойств и возрастанию температуры стеклования ТЭП:

Содержание изопрена, %	10	40	60	100
Температура стеклования, °С	—85	—81	—71	—63
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,3	4,8	8,5	10,2
Сопротивление разрыву, МПа	7,6	12,2	18,6	22,0
Относительное удлинение, %	215	235	235	290
Остаточная деформация, %	4	7	13	20
Сопротивление раздиру, кН/м	35	40	38	42

В то же время в случае полярного эластичного блока с увеличением содержания акрилонитрила в жидком каучуке

(полимере бутадиена с акрилонитрилом) свойства получаемого ТЭП проходят через максимум.

Содержание акрилонитрила, %	0	8	12	15	20	25
Концентрация эффективных цепей $(\nu_e/V) \cdot 10^4$ моль/см ³	2,5	3,8	5,0	5,4	3,7	2,1
Напряжение при удлинении 100%, МПа	4,5	5,0	5,8	6,0	5,0	4,5
Сопротивление разрыву, МПа	13,5	15,5	18,5	19,0	16,5	14,0
Относительное удлинение, %	420	400	500	570	480	440
Остаточная деформация, %	20	18	20	25	30	40
Сопротивление раздиру, кН/м	35	50	75	75	55	32

Изменение n , а также природы гликоля и диизоцианата позволяют варьировать свойства ТЭП от эластомера до эластичного пластика. Прочностные свойства ТЭП определяются концентрацией эффективных цепей, которая находится путем измерения условно-равновесного модуля материала [84].

Из представленной выше схемы синтеза полидиенуретановых ТЭП следует, что самым способом получения предопределяется блочная структура этих полимеров, так как эластичный блок заданной молекулярной массы вводится в цепь полимера уже в готовом виде (число блоков приблизительно от 5 до 15).

Изучение температурной зависимости эластичности по отскоку и термомеханических свойств рассматриваемых ТЭП показало присутствие двух отдельных фаз, температуры стеклования которых соответствуют температурам стеклования индивидуальных эластомерного и полиуретанового блоков (табл. 11). При этом наблюдается полное совпадение температур стеклования для неполярных эластичных сегментов и определенное увеличение температур стеклования для полярных эластичных сегментов, причем $T'_c - T_a$ возрастает с увеличением полярности сегмента. Одновременно для термоэластопластов на основе полярных полимердиолов наблюдается симбатное уменьшение температуры стеклования уретанового сегмента (см. табл. 11).

Указанное явление, по-видимому, связано с взаимной растворимостью эластичной и полиуретановой фаз. Естественно, что с увеличением полярности эластичного блока взаимная растворимость возрастает. Электронно-микроскопические исследования показали, что размеры доменов полиуретановой фазы существенно уменьшаются с увеличением полярности эластичного блока.

Возрастание полярности эластичного блока за счет увеличения в нем содержания акрилонитрила, обеспечивая частичное растворение в полиуретановой фазе эластичного сегмента, приводит к ослаблению взаимодействий в фазе, результатом чего является уменьшение размеров доменов, а следовательно, увеличение их концентрации, поскольку сравниваются полимеры, содержащие постоянное количество уретановых групп. В результате увеличивается концентрация эффективных цепей и улучшаются физико-механические свойства. Дальнейшее увеличение полярности эла-

Таблица 11

Температуры стеклования жидких каучуков (полкмердиолов) и ТЭП, полученных на их основе

Полимердиол	Содержание второго мономера в полимердиоле, %	Температура стеклования полимердиола $T'_c, ^\circ\text{C}$	Температуры α -переходов термоэластопластов, $^\circ\text{C}$		$T'_c - T_{\alpha_1}, ^\circ\text{C}$	$T''_c - T_{\alpha_2}, ^\circ\text{C}$
			T_{α_1}	T_{α_2}		
Полибутадиен	—	—80	—80	100	0	0
Блоксополимер бутадиена с изопреном	20	—80	—80	100	0	0
Сополимер бутадиена со стиролом	20	—55	—55	100	0	0
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	8	—68	—55	95	—13	—5
	16	—55	—30	90	—25	—10
	25	—49	—20	86	—29	—14

Примечание. Температуры α -переходов термоэластопластов определяли по кривым эластичности: T_{α_1} — соответствует полибутадиеновому сегменту, T_{α_2} — полиуретановому. $T''_c = 100^\circ\text{C}$ — температура стеклования полнуретана, полученного из 2,4-толуиленидиизоцианата и диэтиленгликоля.

стичного сегмента приводит к такому увеличению взаимной растворимости и ослаблению взаимодействий в полиуретановом блоке, что часть доменов фактически растворяется в эластичной фазе и термоэластопласт постепенно «вырождается» в обычный сополимер, не обладающий двухфазной структурой.

Предложенная концепция подтверждается экстремальной зависимостью вязкости термоэластопластов, полученных на основе сополимеров бутадиена с акрилонитрилом с разным содержанием акрилонитрила. Максимум вязкости при содержании акрилонитрила 15% указывает на максимальное межмолекулярное взаимодействие в этом ряду полимеров.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАУЧУКОВ

СО СТАТИСТИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И НЕ СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Получение таких полимеров осуществляется либо в гомогенной среде (в растворе или в массе), либо в эмульсии. При этом в основном воспроизводятся условия получения высокомолекулярных каучуков того же состава. Такие каучуки более дешевые в силу меньшей дефицитности исходного сырья, чем жидкие каучуки с концевыми функциональными группами. За рубежом указанные материалы выпускаются в большом ассортименте. Подробные сведения приведены в обзоре [85].

В СССР были синтезированы как жидкие полибутадиены, так и сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие статистически распределенные по цепи карбоксильные группы. Наличие в сополимере небольшого количества карбоксильных групп

обуславливает высокие адгезионные свойства, возможность осуществления бессерной вулканизации за счет солеобразования с окислами металлов при сравнительно низких температурах, повышенную стойкость к окислительным процессам, снижение температуры вулканизации [37, 86, 87]. Разработан также способ синтеза жидкого полибутадиена и его сополимера с акрилонитрилом, не содержащих функциональных групп.

Отверждение таких каучуков осуществляется за счет двойных связей диеновой части полимерной цепи в присутствии сероускорительной, окислительно-восстановительной или перекисных систем. Низкая вязкость жидких полибутадиенов и хорошая совместимость со многими полимерами позволяет использовать их в качестве пластификаторов.

Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом используют для модификации хрупких смол с целью придания им эластичности, а также в качестве связующих для различных покрытий [88]. Они не требуют предварительной обработки на вальцах и легко смешиваются с другими полимерами.

Таблица 12

Полимер*	Свойства каучука			Свойства вулканизата		
	молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	вязкость при 50 °С, Па·с	температура стеклования, °С	сопротивление разрыву, МПа	относительное удлинение, %	остаточная деформация, %
Полибутадиен						
стереорегулярный	35—38	700—800	—100+—103	0,7	90	—
со статистическим расположением карбоксильных групп	1,5—5,0	10—100	—75	2,0—3,0	100—150	0—2
без функциональных групп	0,7—2,5	1,5—7,0**	—70+—75	—	—	—
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом						
со статистическим расположением карбоксильных групп	5,0—6,0	80—140	—40+—60	1,0—1,5	100—120	0—2
без функциональных групп	—	25—250	—40+—60	1,0—1,2	100—130	0—2

* Все каучуки получены радикальной полимеризацией, за исключением стереорегулярного низкомолекулярного полибутадиена.

** При 25 °С.

Представителем класса стереорегулярных непредельных жидких каучуков, не содержащих функциональных групп, является отечественный *цис*-полибутадиен (каучук НМПБ), полученный в присутствии комплексных катализаторов. Каучук НМПБ характеризуется высокой стереорегулярностью (содержание *цис*-1,4-звеньев — 82—85%), низкой температурой стеклования и сохранением эластичности в широком диапазоне температур.

Исследовано влияние различных углеродных саж на физико-механические свойства вулканизатов НМПБ. Введение любых тонкодисперсных углеродистых саж в состав смеси приводит к усиливающему эффекту — повышению физико-механических свойств вулканизатов. Оптимальным типом усиливающих саж для этого полимера является сажа HAF и ISAF.

Каучук НМПБ нашел применение в промышленности РТИ в качестве полимерного пластификатора в ряде изделий, комплекующих автомашины «Жигули».

Некоторые свойства отечественных жидких полимеров и сополимеров со статистическим расположением карбоксильных групп и не содержащих функциональных групп приведены в табл. 12.

Каучуки без функциональных групп могут быть также получены по радикальному механизму в водных эмульсиях с применением в качестве эмульгаторов мыл жирных кислот, изобутилнафталин- или лаурилсульфоната натрия и в качестве инициаторов органических перекисей (перекись бензоила, перекись ди-*трет*-бутила или гидроперекись кумола).

В СССР были получены следующие каучуки: полибутадиены (СКД-Ж), сополимеры бутадиена со стиролом (СКС-30Ж), 2-метил-5-винилпиридином (СКМВ-10Ж), β -диэтиламиноэтилметакрилатом (СКАЭ-10Ж), акрилонитрилом (СКН-18Ж, СКН-26Ж, СКН-40Ж). В качестве стабилизаторов применяли окрашивающие и неокрашивающие антиоксиданты. Каучуки имели следующую характеристику:

Содержание, %	
связанных жирных кислот	0,1—0,5
свободных жирных кислот	2,0—3,0
антиоксиданта	0,8—1,5
зола	0,3—0,5
железа	До 0,01
Вязкость при 65 °С	3—6

Эмульсионные жидкие каучуки могут найти применение в кожевенной, лакокрасочной и шинной промышленности, в производстве резинотехнических изделий [88—93].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ

Углеводородные полимеры с концевыми функциональными группами привлекают большое внимание специалистов, занятых переработкой и применением каучука.

С одной стороны, с использованием подобного ряда жидких каучуков связывают дальнейший прогресс в технологии резинового производства. Предполагают, что к началу XXI в. применение жидких полимеров устранил потребность в резиносмесителях и вальцах; дисперсии или растворы усилителей, катализаторов, вулканизирующих веществ будут подаваться насосами. Метод отливки жидких смесей явится основным в производстве шин для легковых автомобилей.

С другой стороны, уже сегодня наметился ряд областей применения, где оказывается целесообразным использование жидких углеводородных каучуков. Эти области определяются ценным комплексом свойств последних: высокой морозостойкостью и эластичностью, хорошими диэлектрическими свойствами и влагостойкостью, совместимостью с каучуками общего назначения и стандартными наполнителями [94]. Последнее особенно важно для практического применения этих материалов.

Уже сейчас можно выделить основные направления работ по применению таких полимеров, связанных с созданием различных герметизирующих материалов и адгезивов, модификацией свойств ранее известных полимеров, а также с изготовлением деталей методом литья и полиуретановых пен. Применение этих каучуков в качестве герметиков связывают с их высокой адгезией к различным материалам, при этом отмечается сохранение адгезионных свойств после воздействия низких температур и влаги.

Рекомендуется использование таких герметиков при строительстве взлетных дорожек аэродромов, плавательных бассейнов, в стыках шоссежных дорог, для ремонта лодок и др. [95, 96]. Уплотнения для бетона на основе этих каучуков с использованием в качестве наполнителя кремнезема сохраняют эластичность и высокую адгезию к бетону после длительной экспозиции при температурах от $+26$ до -73°C . Покрытия трубопроводов изготавливают с применением в качестве наполнителя асфальта или каменноугольного пека.

Клеи для ремонтных работ, в том числе для ремонта и стыковки транспортных лент, разработаны на основе бутадиеновых полимеров с концевыми гидроксильными и бромаллильными группами. Клеи для крепления виниловых пластиков к фанере, клеи для прокладок, составы для дублирования бельтинга созданы на основе бутадиен-акрилонитрильных полимеров с концевыми меркапто- и карбоксильными группами [95, 96].

Значительное место в работах по применению рассматриваемых олигомеров уделяется возможности модификации с их помощью свойств других полимерных материалов. Так, полибутадиены с концевыми гидроксильными или изоцианатными группами рекомендуются в качестве присадок к резиновым смесям для повышения клейкости. При получении составов для прорезиненной ткани преполимеры добавляют в раствор каучука (НК, БНК, БСК и т. д.) и затем наносят на ткань. Аналогичные составы

можно использовать для повышения прочности связи шинного корда [96].

Для повышения гидролитической стойкости полиуретанов на основе простых или сложных полиэфиров рекомендуется добавлять к ним полиуретаны, полученные из диеновых гомо- и сополимеров с концевыми гидроксильными группами. Такие продукты обладают высокой износо- и маслостойкостью [97].

Представляется весьма перспективным использование жидких каучуков для изготовления различных деталей методом литья. В зарубежной литературе сообщается о возможности производства этим способом втулок, прокладок, каблучков для обуви, подошв и других изделий, от которых требуется хорошее сопротивление износу и влагостойкость, а также авиадеталей, стойких к топливам [95, 96]. Полибутадиендиолы рекомендуются для производства уретановых пен по одностадийному процессу. Эти пены обладают влагостойкостью, хорошими механическими свойствами и занимают по свойствам промежуточное положение между обычными полиуретановыми пенами и пенорезинами [96].

В 1970—1973 гг. появился ряд сообщений, главным образом фирмы «Файрстоун», в которых рассматривается возможность создания литьевой бескордной шины на основе полиуретанов как полиэфирной, так и углеводородной природы [98, 99].

Развитие областей применения жидких каучуков в СССР происходит в основном по тем же направлениям.

С целью получения эластичных или полуэластичных материалов, обладающих, наряду с достаточно высокими прочностными свойствами, повышенной морозостойкостью и хорошей адгезионной способностью, разработаны условия сочетания жидких каучуков с различными «жесткими» смолами. Практическое применение в отечественной технике нашли, например, композиции на основе жидкого полимера с концевыми изоцианатными группами и толуилنديзоцианатом [100]. Аналогичные композиции получены сочетанием полимеров с эпоксиуретановыми группами с промышленными эпоксидными смолами, а также сочетанием полимеров с акрилатуретановыми группами со стиролом или акрилатными смолами. Все композиции такого типа обладают хорошими литьевыми свойствами.

Для герметизации изделий электронной, радио- и электротехнической промышленности: трансформаторных катушек индуктивности, электронно-лучевых приборов и т. д., уже применяют 11 марок компаундов, разработанных в СССР на основе жидких каучуков с концевыми гидроксильными, изоцианатными, эпокси- и акрилатуретановыми группами. Отвержденные компаунды имеют отличные диэлектрические свойства, не изменяющиеся в широком диапазоне температур, выдерживают резкие перепады температур, устойчивы к условиям тропического климата, не вызывают коррозии металлов [94]. На основе полимера с эпоксиуретановыми группами создана стойкая антикоррозионная краска. Получены

положительные результаты по применению карбоксил- и эпоксидсодержащих полимеров для защиты бетонных и железобетонных сооружений [101].

Успешно применяются жидкие каучуки в производстве обуви и резинотехнических изделий [68, с. 55]. Показано, что микропористые литьевые резины на основе полибутадиендиолов превосходят по морозостойкости и некоторым другим показателям резины из полиэфируретанов, почти не уступая последним по прочности. Показано также, что использование жидких каучуков позволяет существенно упростить технологию производства резиноканевых материалов и увеличить прочность тканей, пропитанных полимером, исключив при этом необходимость использования растворителей.

Наиболее трудной задачей является использование жидких каучуков для получения шинных резин вследствие очень высоких и разнообразных требований, предъявляемых к различным деталям пневматической шины. Однако в настоящее время удается получить литьевые материалы на основе полибутадиендиолов, которые по некоторым свойствам не уступают шинным резинам на основе высокомолекулярных каучуков. Тем самым могут быть созданы предпосылки для коренного изменения технологии получения шин.

Жидкие каучуки могут быть использованы не только как основной материал для изготовления шин, но и как модификатор обычных шинных резин с целью, например, повышения связи резины с кордом. Введение жидких каучуков с концевыми изоцианатными или эпоксиуретановыми группами повышает усталостную выносливость шинной резины в условиях многократных деформаций изгиба и растяжения, а также устойчивость к действию повышенных температур. Особенно важно повышение стойкости к проколу в статических и динамических условиях, что существенно для работоспособности шин, эксплуатируемых на рудниках и в карьерах [102, 103].

Диенуретановые термоэластопласты могут найти применение в качестве материала для изготовления искусственных кож, что позволит улучшить качество последних и упростить технологию их производства по сравнению с обычно применяемыми для этой цели материалами: поливинилхлоридом и синтетическими каучуками. Интересным является также использование термоэластопласта на основе полибутадиенизопрендиола для покрытия приводных ремней печатных машин.

Рассматривая различные области применения жидких каучуков, необходимо учитывать фактор стоимости указанных материалов. Большинство жидких каучуков, описанных в этой главе, как в СССР, так и за рубежом, выпускаются в опытных или опытно-промышленных условиях и обладают сравнительно высокой стоимостью. Есть основания полагать, что в результате продолжающихся исследований, свойства жидких каучуков и резин на их

основе будут значительно улучшены, а по мере увеличения масштабов производства их стоимость будет неуклонно приближаться к стоимости лучших типов синтетических высокомолекулярных каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Callahan J.* Автомоб. пром. США, 1970, № 8, с. 9.
2. *Коврижных Е.* Автореф. канд. дисс. М., 1969.
3. *Шварц М.* Анионная полимеризация. Пер. с англ. под ред. Н. С. Ениколопьяна. М., Мир, 1971. 669 с.
4. Пат. США 3170903, 1965.
5. *West R., Rochow E. J.* Org. Chem., 1953, v. 18, № 12, p. 1739—1742.
6. *Гейлорд Н., Марк Г.* Линейные и стереорегулярные полимеры. Пер. с англ. под ред. А. А. Короткова. М., ИЛ, 1962. 565 с.
7. *Белов И. Б., Коваленко Э. В., Коган З. Е. и др.* Авт. свид. СССР 231809; Бюлл. изобр., 1968, № 36, с. 89.
8. *Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П. и др.* Авт. свид. СССР 226155; Бюлл. изобр., 1968, № 29, с. 79.
9. *Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П. и др.* Авт. свид. СССР 224060; Бюлл. изобр., 1968, № 25, с. 79.
10. *Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П. и др.* Авт. свид. СССР 330178; Бюлл. изобр., 1972, № 8, с. 84.
11. *French D. M.* Rubb. Chem. a. Techn., 1969, v. 42, № 1, p. 71—109.
12. *Чуранов С. Д.* Автореф. канд. дисс. М., МГУ, 1966.
13. *Feiters L. J. J.* Polym. Sci., 1964, v. B2, p. 425—428.
14. *Поляков Д. К., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.* Высокомол. соед., 1969, т. B11, № 8, с. 556—557.
15. *Glase W., Lin J., Felton E. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2643—2645.
16. *Litt M., Szwarc M. J.* Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 159.
17. *Афанасьев И. Д., Лившиц И. А., Петров Г. Н.* ДАН СССР, т. 168, № 1, с. 95—98.
18. *Петров Г. Н., Шмагин В. П., Васильева И. Н. и др.* Авт. свид. СССР 331682, 1970.
19. *Белов И. Б., Калаус А. Е., Коган З. Е. и др.* Авт. свид. СССР 195104, 1965; Бюлл. изобр., 1967, № 9, с. 120—121.
20. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. Изд. 2-е, М., «Наука», 1966. 299 с.
21. Химические реакции полимеров. Т. 1. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967. 503 с.
22. *Алфрей Т. А. и др.* Сополимеризация. Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. М., «ИЛ», 1953. 265 с.
23. *Bamford C. H., Jenkins A. D., Wayne R. P.* Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 932—942.
24. *Тиме Т. А., Баранцевич Е. М., Картавых В. П. и др.* Высокомол. соед., 1974, т. B16, № 4, с. 255—257.
25. *Белов И. Б., Коваленко Э. В., Калаус А. Е. и др.* Авт. свид. СССР 224069, 1967; Бюлл. изобр., 1968, № 25, с. 80—81.
26. *Белов И. Б., Коган З. Е., Калаус А. Е. и др.* Краткие тезисы XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, М., «Наука», 1969, с. 142.
27. Уретановые эластомеры. Под ред. Н. П. Апухтиной. Л., «Химия», 1971, с. 109—113.
28. *Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Белов И. Б.* Высокомол. соед., 1971, т. B13, № 10, с. 711—714.
29. *Reed S. F.* Am. Chem. Soc. Polym Preprints, 1974, v. 15, № 2, p. 46—48.
30. *Грищенко Ф. Р., Спиринов Ю. Л., Грищенко В. К. и др.* ДАН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 569—571.
31. *Спиринов Ю. Л., Грищенко В. К., Берлин А. А.* Авт. свид. СССР 193715, 1965; Бюлл. изобр., 1967, № 7, с. 95.

22. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. В кн.: Успехи химии полиуретанов, Киев, «Наукова Думка», 1972, с. 5—50.
33. Королькова М. Д., Баранцевич Е. Н., Маслий М. С. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, «Наукова Думка», 1970, вып. 6, с. 16—20; 21—22.
34. Пат. ФРГ 1520973, 1972.
35. Валуев В. И., Шляхтер Р. А. и др. Высокомол. соед., 1973, т. А15, № 12, с. 2728—2732.
36. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г. и др. Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 11, с. 2291—2296.
37. Калаус А. Е., Куценко Б. Е., Брыль Д. Г. и др. «Каучук и резина», 1974, № 9, с. 5—6.
38. Карножицкий В. Органические перекиси. Пер. с франц. под ред. А. Н. Несмеянова. М., «ИЛ», 1961. 150 с.
39. Пат. США 3235589, 1966.
40. Толыгина Т. А., Галибей В. И., Иванчев С. С. Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 5, с. 1027—1035.
41. Юрженко А. И., Иванчев С. С., Галибей В. И. ДАН СССР, 1961, т. 140, с. 1348—1351.
42. Энглин Б. А., Фрейдлина Р. Х. ДАН СССР, 1964, т. 158, № 4, с. 922—925.
43. Фокина Т. А., Апухтина Н. П., Клебанский А. Л. Высокомол. соед., 1966, т. А8, № 12, с. 2197—2198.
44. Фокина Т. А., Апухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 4, с. 302—303; 1972—1979.
45. Англ. пат. 1140764, 1969.
46. Stephens W. D., McIntsch E. R., Taylor C. O. J. Polym. Sci., 1968, A-1, v. 6, № 4, p. 1031.
47. Jones E. B., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1964, A, v. 2, № 12, p. 5313—5318.
48. Baldwin F. P., Burton C. W., Griesbaum K. e. a. Addition and Condensation Polymerization Processes. Advances in Chemistry Series. Washington, 1969, p. 448—463.
49. Griesbaum K., Barton G. W. «Abstracts of Papers», 155th Meeting ACS, 1965.
50. Slysh R. Epoxy Resins. Washington, 1970, p. 108—130.
51. Sernix G. E. e. a. Rubb. Chem. a. Techn., 1970, v. 43, p. 1154—1187.
52. Тихомиров Б. И., Белов И. Б., Барабан О. П. и др. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. 1971, вып. 8, с. 41—44.
53. Грищенко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. и др. Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 6, с. 1273—1277.
54. Белов И. Б., Гуревич Г. С., Калаус А. Е. и др. Авт. свид. СССР 431177; Бюлл. изобр., 1974, № 21, с. 86.
55. Федюкин Д. Л., Княжинский С. А., Морозов Ю. Л. Авт. свид. СССР 323412, 1969; Бюлл. изобр. 1972, № 1, с. 92.
56. Баранцевич Е. Н., Сабурова Т. С., Белов И. Б. и др. Авт. свид. СССР 390111, 1971; Бюлл. изобр., 1973, № 30, с. 81.
57. Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Файнштейн Б. И. и др. Авт. свид. СССР 283569, 1967; Бюлл. изобр., 1970, № 31, с. 109.
58. Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Маслюк А. Ф. и др. ДАН СССР, 1974, т. 216, № 3, с. 578—581.
59. Oberth A. E., Bruenner R. S. J. Phys. Chem., 1968, t. 72, № 3, p. 845—855.
60. Reegen S. L., Frish K. C. J. Polym. Sci., 1966, A-1 № 4, p. 2321—2322.
61. Бельный Б. Г., Виленчик Л. Э., Новиков Д. Д. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1968, с. 81.
62. Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 1973. 350 с.
63. Streckner R. A. H., French D. M. J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, p. 1697—1712.
64. Кофман Л. С., Петров Г. Н., Калаус А. Е. Журн. ВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 676—684.
65. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Павлов Н. Г. и др. Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 10, с. 2241—2245.
66. Тезисы Международной конференции по каучуку и резине «Rubber-73», Прага, 1973, сер. Б. 32 с.

65. Белов И. Б., Барабан О. П. Международное симпозиум «Полимеры-71», Варна, 1971, с. 21—27.
66. Тезисы Всесоюзной научно-технической конференции по проблемам химии и технологичн процессов вулканизации каучуков. Вып. 1. Днепропетровск, 1973. 123 с.
69. Morrell S. H. Rubb. J., 1972, v. 154, № 1, p. 19—20.
70. Германова Г. Б., Кувшинский Е. В., Мозжухина Л. В. и др. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, «Наукова Думка», 1973, вып. 11, с. 90—92.
71. Калаус А. Е., Коган З. Е., Белов И. Б. и др. «Каучук и резина», 1974, № 7, с. 7—9.
72. Гольдер В. Г., Котова З. Н., Пастернак В. Ш. и др. Промышленность СК, 1973, № 11, с. 10—11.
73. Гольдер В. Г., Котова З. Н., Пастернак В. Ш. и др. «Каучук и резина», 1972, № 3, с. 10—12.
74. Lykin A. S., Sbytov Yu G., Tunkel I. M. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1597—1603.
75. Белов И. Б., Корешова Ю. П. Тезисы Республиканской научно-технической конференции по проблемам химии и технологии процессов вулканизации каучуков. Днепропетровск, 1970, с. 89—90.
76. Rivin D., True R. G. Rubb. Chem. a. Techn., 1973, v. 46, № 1, p. 161—177.
77. Федюкин Д. Л., Морозов Ю. Л., Княжанский С. А. Краткие тезисы докладов «Перспективы использования низкомолекулярных каучуков в народном хозяйстве», Л., 1972, с. 17—18.
78. Поляков Ю. Н., Белов И. Б., Тихомиров Б. И. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны). Киев, «Наукова Думка», 1974, вып. 15, с. 110—115.
79. Петров Г. Н., Ратпопорт Л. Я., Коган Ф. С. Высокомол. соедин., 1969, т. Б11, с. 828—831.
80. Daniel T. J., Needham, Pyne J. R. Rubb. Chem. a. Techn., 1972, v. 45, p. 1153.
81. Watson W. F. Rev. gen. caout. et. plast., 1974, v. 51, № 1—2, p. 41—46.
82. Галата Л. А., Гольберг Ю. Е., Кофман Л. С. и др. Авт. свид. СССР 432160, 1973; Бюлл. изобр., 1974, № 22, с. 74—75.
83. Саракуз О. Н., Сотникова Э. Н., Синайский А. Г. и др. В кн.: физико-химия процесса вулканизации. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974, с. 44—47.
84. Cluff E. F., Gladding E. K., Pariser R. J. Polym. Sci., 1960, v. 45, № 146, p. 341—345.
85. Никитин Ю. Н., Копылов Е. П. Низкомолекулярные полимеры и сополимеры диенов с виниловыми мономерами. Тематические обзоры. Сер. пром. СК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 51 с.
86. Калаус А. Е., Куценко Б. Е., Брыль Д. Г. Краткие тезисы докладов «Перспективы использования низкомолекулярных каучуков в народном хозяйстве», Л., 1972, с. 3—4.
87. Калаус А. Е., Куценко Б. Е., Брыль Д. Г. Лекции по разработке и внедрению эластомеров в машиностроении. М., «Знание», 1973, с. 29—33.
88. Rubb. a. Plast. Age, 1968, v. 49, № 5, p. 399.
89. Сафонова М. М., Узина Р. В., Баденков Н. Ф. «Каучук и резина», 1972, № 5, с. 17—18.
90. Никитин Ю. Н., Копылов Е. П., Космодемьянский Л. В. и др. «Производство шин, РТИ и АТИ», 1972, № 9, с. 8—10.
91. Воробьев В. А., Фиговский О. Н., Мартынов О. М. «Строительные материалы», 1970, № 9, с. 16—17.
92. Любичкая Г. А., Космодемьянский Л. В., Черная В. В. «Каучук и резина», 1972, № 4, с. 22—23.
93. Кричевская Е. Д., Узина Р. В., Баденков Н. Ф. «Каучук и резина», 1972, № 10, с. 32—34.
94. Белов И. Б., Савинский П. А., Шибанова О. М. «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 32—35.
95. Drake R. S., Carthy W. I. Rubb. World, 1968, v. 159, № 1, p. 51—56. Экспресс-информ. ВИНТИ, СВМ, 1969, № 2, с. 47—54.
96. Rubb. World, 1966, v. 154, № 5, p. 91.

97. Нидерл. пат. 6608551.
98. Chem. Week, 1970, v. 106, № 15, p. 75.
99. Rubb. World, 1971, v. 164, № 3, p. 51—55.
100. Петров Г. Н., Шмагин В. П., Белов И. Б. и др. Синтез и применение эластомеров на основе углеводородных олигомеров с концевыми функциональными группами. М., ЦНИИТЭнефтехим., 1971. 66 с.
101. Майофис В. И., Покровский Н. С., Савинский П. А. «Техника защиты от коррозии», 1972, сер. 4, № 2, с. 9—10.
102. Гуслистая Е. Г., Богуславский Д. Б., Бородушкина Х. Н. и др. «Каучук и резина», 1973, № 6, с. 42—44.
103. Левит Г. М., Богуславский Д. Б., Бородушкина Х. Н. и др. «Каучук и резина», 1973, № 12, с. 11.

РАЗДЕЛ **IV**

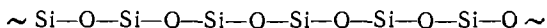
**ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ
ЭЛАСТОМЕРЫ**

СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Силоксановые каучуки занимают особое место среди других каучуков общего и специального назначения. Это единственные из выпускаемых в настоящее время в промышленном масштабе эластомеров, не содержащие атомов углерода в главных цепях молекул. Несмотря на высокую стоимость полисилоксанов по сравнению с другими каучуками специального назначения (кроме фторкаучуков), их производство быстро растет в большинстве промышленно развитых стран. Это обусловлено их уникальными свойствами, важнейшими из которых являются сохранение эластичности в наиболее широком по сравнению со всеми другими эластомерами интервале температур и биологическая инертность.

СТРОЕНИЕ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Высокие термостойкость и морозостойкость силоксановых каучуков, главные цепи макромолекул которых построены из чередующихся атомов кремния и кислорода



определяются прежде всего природой образующих эти цепи связей $\text{Si}-\text{O}$, а также связей $\text{Si}-\text{C}$, которые соединяют главные цепи с органическим обрамлением.

Природа и реакции силоксановых связей, т. е. связей $\text{Si}-\text{O}$ и группировок $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (элементарных ячеек скелета полисилоксанов), подробно рассмотрены в [1—3].

Энергия связи $\text{Si}-\text{O}$ (461 ± 33 кДж/моль) гораздо выше, чем у связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ ($335 \div 356$ кДж/моль), а ее полярность $\mu = (4,3 \div 5,0) \cdot 10^{-30}$ Кл·м намного меньше вычисленной из электроотрицательностей кремния и кислорода, хотя и выше полярности связи $\text{C}-\text{O}$ $\mu = (3,0 \div 3,7) \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Длина связи ($0,163$ нм) на $0,02$ нм меньше суммы ковалентных радиусов Si и O . В силоксанах угол связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($130-160^\circ$) значительно больше обычного валентного угла кислорода в sp^3 -гибридизации (109°) и не является жестким. Электронодонорные свойства кислорода в них заметно ослаблены по сравнению с их углеродными аналогами. Эти аномалии объясняются участием p -электронов силоксанового кислорода и вакантных $3d$ -орбиталей кремния в $p_\pi-d_\pi$ -сопряжении, которое усиливается под влиянием электроноакцепторных и ослабляется под влиянием электронодонорных заместителей у кремния. Оно не препятствует свободному вращению вокруг связи $\text{Si}-\text{O}$, потенциальный барьер которого очень мал (не более нескольких десятых килоджоуля на моль). В цикло-

силоксанах отрицательное [4] или положительное [5] индуктивное влияние одного заместителя изменяет реакционную способность всех силоксановых связей. В линейных силоксанах оно передается до третьего-четвертого атома кремния, т. е. через цепочку из 5—7 атомов [6]. Очевидно, передача индуктивного влияния по силоксановым связям облегчается $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжением.

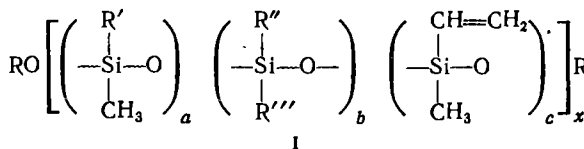
Связь Si—C слабополярна ($\mu = 2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) в отличие от неполярной связи C—C. Кремний — положительный конец диполя. Длина связи Si—C (0,188—0,192 нм) близка к сумме ковалентных радиусов Si и C и на 25% больше длины связи C—C. Энергии обеих связей близки по величине. Электроны алкильных заместителей сильно смещены к кремнию. В полидиметилсилоксанах даже при -196°C метильные группы с необычайной легкостью вращаются вокруг связей Si—C, тогда как вращение фенильных групп в метилфенил- и дифенилсилоксанах полностью заторможено при низких температурах, а в последних не является совершенно свободным и при 20°C [3, с. 11].

Химические свойства связей Si—O и Si—C отражают их физические особенности. Так, полярность и большая энергия связи Si—O препятствуют гомолитическому расщеплению силоксанов под действием ультразвука, атомарного азота или γ -излучения с образованием свободных радикалов SiO· и Si· в условиях, когда связи C—C легко расщепляются гомолитически. Напротив, в реакциях гетеролитического расщепления группировка Si—O—Si гораздо реакционноспособнее связи C—C и группировки C—O—C [1—3]. Она довольно легко расщепляется сильными электрофильными и нуклеофильными реагентами, например сильными кислотами и щелочами, галогенидами бора, алюминия, олова, а в присутствии каталитических количеств этих соединений и при более высоких температурах — более слабыми реагентами: спиртами, фенолами, водой, слабыми кислотами и их ангидридами и т. д. До недавнего времени для реакций расщепления силоксановой связи кислотами [7] и основаниями [8, 9] предлагались механизмы с участием свободных ионов. Однако такие реакции обычно протекают в малополярных средах, в связи с чем более вероятны механизмы с участием ионных пар [10—13].

Связь Si—C, менее прочная и менее полярная, чем связь Si—O, может при высоких температурах подвергаться гомолитическому расщеплению. Однако в силоксанах она более устойчива к действию свободных радикалов или γ -облучения, чем менее полярная, хотя и более прочная (413 кДж/моль) связь C—H в метильной группе. Благодаря своей полярности связь Si—C может расщепляться и гетеролитически, хотя она гораздо менее реакционноспособна, чем связь Si—O. Так, метилсилоксаны выделяют метан под действием концентрированного KOH при 200°C или при нагревании с серной кислотой. Сравнительно легко расщепляется кислотами связь кремний—арил. К нуклеофильным реагентам она более устойчива, но расщепление ими сильно ускоряется при введении в ядро электроноакцепторных заместителей [3, с. 14].

Гетероатомы кремний — алкил также облегчают полярные заместители в радикале, даже находящиеся в γ -положении, как в 3,3,3-трифторпропилсилоксанах [14].

Структура большинства силоксановых каучуков (как гомо-, так и сополимеров) может быть описана общей формулой:

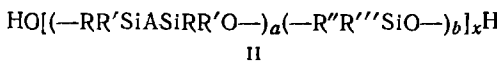


где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ и т. д.; $\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ — одинаковые или разные органические радикалы ($\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{NCCCH}_2\text{CH}_2$ и др.); a, b — любые числа от 0 до 100; $a + b + c = 100$; $c = 0, 1 - 1,0$ (иногда $c = 0$).

Число силоксановых звеньев в цепи у высокомолекулярных каучуков составляет обычно $(5 \div 10) \cdot 10^3$ (иногда до $3 \cdot 10^4$), а у жидких каучуков, вулканизирующихся по концевым группам, от 200 до 1000 (у последних $\text{R} = \text{H}$ и $c = 0$).

Наиболее распространены полидиметилсилоксаны (ПДМС), у которых $\text{R}' = \text{CH}_3, b = 0$, и среди них СКТ ($c = 0$), СКТВ ($c = 0,1$), СКТВ-1 ($c = 0,5$), СКТВ-2 ($c = 1$) и жидкие каучуки СКТН ($c = 0$). В меньшем объеме производятся статистические сополимеры с $b = 8 \div 10, c = 0 - 0,5, \text{R}' = \text{CH}_3$: каучуки СКТЭ ($\text{R}'' = \text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5$), СКТФВ-803 ($\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{R}''' = \text{C}_6\text{H}_5$), СКТФВ-2 ($\text{R}'' = \text{R}''' = \text{C}_6\text{H}_5$), а также фторсилоксановые гомо- и сополимеры СКТФТ ($\text{R}' = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) и цианоалкилсилоксановые сополимеры (например, с $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ и $\text{R}''' = \text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) [3, с. 149—156]. Описан синтез полифторарил-силоксанов с $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$ или $\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}$ [15].

Силоксановые каучуки модифицируют, вводя в цепь до 50% (мол.) силариленсилоксановых или силкарбораниленсилоксановых звеньев. Структура таких ариленсилоксановых и карборансилоксановых каучуков описывается общей формулой:



где $\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ — одинаковые или разные органические радикалы ($\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2 = \text{CH}$ и др.); у ариленсилоксанов $\text{A} = m\text{-C}_6\text{H}_4, n\text{-C}_6\text{H}_4, 4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4, 4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4, m\text{-C}_6\text{F}_4, m\text{-C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4$ и т. д., a, b — целые числа от 1 до 200 (иногда выше).

Эти каучуки могут быть как статистическими, так и блоксополимерами. Карборансилоксаны марки дексил, выпускаемые в США, имеют регулярное строение (см. формулу II, $a = 1, b = 0$; 1; 2; 3 и т. д., $\text{A} = m\text{-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$ — карборановое ядро, представляющее собой икосаэдр) [16]. Силоксановые каучуки модифицируют также введением гетероатомов В, Р, Al, Sn, Ti, Cr, Zr и др.

(обычно 1 гетероатом на 100—300 атомов Si). Строение таких гетеросилоксановых каучуков окончательно не установлено.

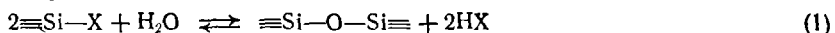
Синтезированы блоксополимеры с гибкими силоксановыми и жесткими (высокоплавкими) несилоксановыми блоками [17, с. 65—76]. Чаще всего они имеют полиблочное строение $(AB)_n$, где А — полисилоксановый блок с числом звеньев от 10 до 500 и выше; В — углеводородный, полиэфирный или другой несилоксановый блок. Описаны и трехблочные сополимеры типа АВА, в которых блоки А содержат 1000 и более силоксановых звеньев.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Исходными продуктами для синтеза силоксановых каучуков обычно служат бифункциональные органосиланы $RR'SiX_2$, где R и R' — органические радикалы (например, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $CF_3CH_2CH_2$, $NCCCH_2CH_2$, $CH_2=CH$; иногда $R'=H$), а X — алкокси-, ацилокси-, аминогруппы, атомы галогена, водорода и другие функциональные группы. Наиболее доступны диорганодихлорсиланы $RR'SiCl_2$, методы синтеза которых описаны в [2, 18, 19]. Их либо используют непосредственно для получения каучуков, либо предварительно получают из них циклосилоксаны, силан- и силоксандиолы и другие бифункциональные соединения, играющие роль мономеров.

В основе всех способов синтеза силоксановых каучуков лежат реакции образования связей $Si-O-Si$ путем конденсации, а также реакции их расщепления и перегруппировки [2; 3, с. 37—63; 20].

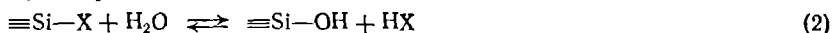
Реакция гидролитической конденсации описывается уравнением:



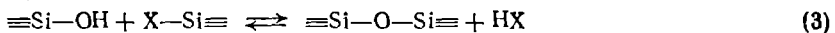
где X — функциональная группа (чаще всего $X=Cl$).

Фактически реакция (1) протекает в две стадии:

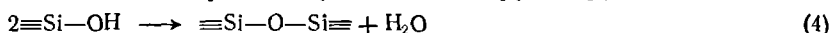
1) гидролиз с образованием силанола:



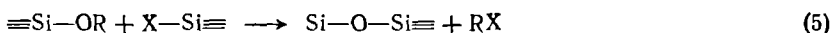
2) конденсация силанола с исходным соединением



или конденсация двух молекул силанола друг с другом



Реакция (3) — частный случай гетерофункциональной конденсации:



где R — алкил, арил, ацил, атом водорода или щелочного металла.

В реакции гомофункциональной конденсации, описываемой уравнением (4), используются силан- и силоксандиолы,

предварительно синтезированные по реакции (2). Реакции (1) и (3) лежат в основе различных способов синтеза циклосилоксанов.

Поликонденсационные методы синтеза силоксановых каучуков применяются лишь в специальных случаях (синтез ариленсилоксанов, карборансилоксанов, блоксополимеров и т. п.) и ниже рассматриваются кратко. Главное внимание уделено широко применяемым в промышленности полимеризационным методам, основанным на реакциях перегруппировки связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в циклосилоксанах.

Гидролитическая поликонденсация. Процесс гидролитической поликонденсации состоит из нескольких стадий. Диорганодихлорсиланы $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ (или их смеси), содержащие не более 0,01—0,03% моно- и трифункциональных примесей, гидролизуют соляной кислотой или таким количеством воды, чтобы к концу гидролиза образовалась концентрированная HCl . При перемешивании с кислотой полученная вначале смесь примерно равных количеств циклосилоксанов $(\text{RR}'\text{SiO})_a$ и хлоролигомеров $\text{Cl}(\text{RR}'\text{SiO})_b\text{SiRR}'\text{Cl}$ перегруппировывается, давая равновесную смесь с содержанием до 90—92% хлоролигомеров. Ее отделяют от солянокислого слоя и продувают при перемешивании горячим воздухом (120—140°C). При этом завершаются омыление и конденсация концевых групп, удаляются HCl , циклосилоксаны, вода и образуется высокомолекулярный полимер [21]. В другом варианте хлоролигомеры обрабатывают 20—50%-ным водным раствором NH_3 , NH_4HCO_3 , NaOH или другого основания в количестве недостаточном для полной нейтрализации HCl . Это вызывает омыление и конденсацию концевых групп и быстрый рост вязкости, который затем замедляется. После 3—5 сут дозревания получают каучук [22].

Этим методом можно получать и гетеросилоксановые полимеры, вводя соединения бора, фосфора, титана и другие в хлоролигомеры перед завершающей стадией синтеза [3, 21].

Метод гидролитической поликонденсации не нашел пока промышленного применения. Его использование сдерживается очень высокими требованиями к чистоте диорганодихлорсиланов и трудностью регулирования молекулярной массы полимера.

Синтез силан- и силоксандиолов и их поликонденсация. «Мономерами» для синтеза силоксановых каучуков методом гомофункциональной поликонденсации служат силоксандиолы $\text{HO}(\text{RR}'\text{SiO})_a\text{H}$, где R , R' — органические радикалы, a — целое число от 8—10 до нескольких сотен, или силандиолы общей формулы $\text{HORR}'\text{SiASiRR}'\text{OH}$, где A — бифункциональная группа (ариленовая, алкиленовая, карбораниленовая и т. д.). Силоксандиолы с $a < 8$ и силандиолы $\text{RR}'\text{Si}(\text{OH})_2$ дают при поликонденсации полимеры с большим содержанием циклосилоксанов и обычно не используются. Для получения указанных выше мономеров гидролизуют соответствующие бифункциональные силаны или силоксаны в условиях, исключающих перегруппировки и позволяющих исключить или регулировать конденсацию силанольных групп.

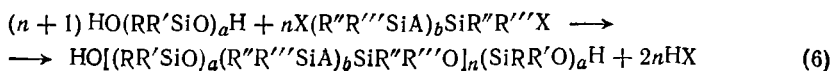
Диорганодихлорсиланы и хлоросиломеры гидролизуют обычно при охлаждении и рН среды от 7 до 11 (чем рН выше, тем больше α в получаемом силоксандиоле), гидриды кремния — в нейтральной среде в присутствии катализаторов, алкоксипроизводные — в нейтральной или слабокислой среде. Хорошие выходы диолов получают при гидролизе ацилоксипроизводных и при нейтрализации растворов силан- и силоксандиолятов щелочных металлов слабыми кислотами. Силоксандиолы с $\alpha = 200\text{—}1000$ (жидкие каучуки) получают полимеризационным методом, так как гидролитические методы не обеспечивают надежного контроля молекулярной массы.

Гомофункциональную поликонденсацию силан- и силоксандиолов катализируют кислоты, основания и многие нейтральные соединения. Поликонденсация в присутствии сильных кислот и оснований, расщепляющих силоксановые связи, — процесс равновесный. Поэтому ее ведут с отгонкой образующейся воды в условиях, исключающих удаление циклосилоксанов. В присутствии таких «уравновешивающих» катализаторов хорошие выходы высокомолекулярных полимеров достигаются лишь при синтезе полисилоксанов с группировками, затрудняющими циклообразование, например ариленсилоксанов. Другие силоксановые каучуки получают с хорошими выходами в присутствии «неуравновешивающих» катализаторов — аминокислот, лактамов, сульфаминовой и фторорганических кислот, аминов и продуктов их взаимодействия с эпоксидами, галогенидов металлов, солей аминов и карбоновых кислот, сульфонов щелочных металлов и др. [3, с. 50—53; 23].

В отличие от других конденсационных методов гомофункциональная поликонденсация позволяет получать полисилоксаны очень высокой молекулярной массы, для чего нужны, однако, мономеры высокой «функциональной чистоты». Этим методом синтезируют как гомополимеры, так и статистические и блоксополимеры. Длина силоксановых блоков в последних определяется значением α в исходных силоксандиолах и мольным соотношением мономеров [24]. Однако блоксополимеры, полученные этим методом, неизбежно содержат примеси гомополимеров.

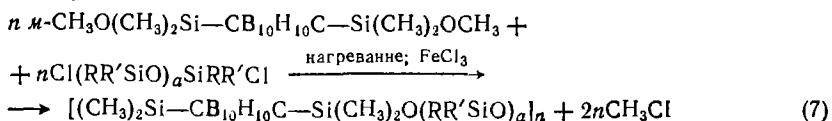
Гомофункциональная поликонденсация силан- и силоксандиолов не нашла промышленного применения и используется пока лишь в лабораторных разработках при синтезах новых типов полисилоксанов.

Гетерофункциональная сополиконденсация. Сомономерами при гетерофункциональной сополиконденсации являются различные бифункциональные кремнийорганические мономеры и олигомеры, включая силан- и силоксандиолы, а иногда и соединения, не содержащие кремния. Так, синтез ряда силоксановых каучуков осуществлен по схеме [3, с. 53]:



где A — бифункциональная группа (алкиленовая, ариленовая, карбораниленовая и др.) или атом кислорода; $a = 1-500$, $b = 0; 1; 2$ и т. д. (до 100); R, R', R'', R''' — те же, что в формулах I и II.

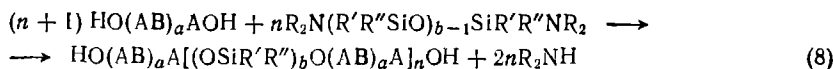
Примером использования мономеров без силанольных групп является синтез карборансилоксанов в присутствии $FeCl_3$ по схеме [16]:



где R и R' — CH_3 или C_6H_5 ; $a = 0; 1; 2$.

Аналогичная реакция, но с выделением хлористого этила использована при синтезе полифторарилсилоксановых каучуков [15].

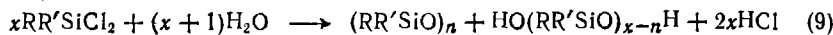
При правильном подборе сомономеров гетерофункциональная сополиконденсация позволяет получать блоксополимеры регулярного строения без примесей гомополимеров. Их синтез осуществляют, например, по схеме, практически исключающей возможность параллельной гомофункциональной конденсации [3, с. 58; 25]:



где A и B — звенья жесткого несилоксанового блока (полисульфона, полиарилата и др.); a и b — число звеньев в жестком и гибком блоках; R, R', R'' — органические радикалы.

Для получения гетерофункциональной сополиконденсацией линейных высокомолекулярных сополимеров нужно применять сомомеры, свободные от моно- и трифункциональных примесей, а также очень строго выдерживать их стехиометрическое соотношение во избежание обрыва цепи (за исключением особо быстрых реакций). Этот метод весьма перспективен для синтеза ряда новых силоксановых сополимеров, хотя в настоящее время его применение ограничено.

Синтез циклосилоксанов и их полимеризация. В промышленности силоксановые каучуки получают полимеризацией или сополимеризацией циклосилоксанов $(\text{RR}'\text{SiO})_m \cdot (\text{R}''\text{R}'''\text{SiO})_{n-m}$ или $(\text{RR}'\text{SiO})_n$, где R, R', R'', R''' — органические радикалы; $m = 1-4$; $n = 3-6$. Особенно широко используют октаметилциклотетрасилоксан D_4 или его смеси с декаметилциклопентасилоксаном D_5 , где $D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. Синтез циклосилоксанов обычно начинают с гидролиза соответствующих диорганодихлорсиланов $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ (или их смесей):



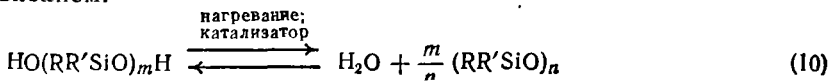
Соотношение между циклическими и линейными силоксанами в гидролизате зависит от условий гидролиза и от природы заме-

стителей у кремния. Увеличение объема последних, а также повышение кислотности среды (до известного предела) и разбавление растворителями, особенно кислородсодержащими (эфирами, спиртами и др.) увеличивают выход циклосилоксанов [17, с. 5]. При гидролизе в спирте он может достичь 90% и более [3, с. 73]. В промышленности предпочитают, однако, гидролиз без растворителя и практически полностью превращают гидролизат в циклосилоксаны каталитической перегруппировкой в вакууме, удаляя одновременно трифункциональные примеси. Это позволяет несколько снизить требования к чистоте диорганодихлорсиланов, тщательная очистка которых связана с большими затратами.

Гидролиз диорганодихлорсиланов — очень быстрая реакция. Даже при -45°C в водном ацетоне константы скорости гидролиза диметилдихлорсилана (ДДС) равны 95 мин^{-1} для первого и 25 мин^{-1} для второго атома хлора [26]. При массовом отношении ДДС:вода = 1:0,14 (эквимольном) реакция идет с полным выделением газообразного HCl и поглощением 30,9 кДж теплоты на 1 моль ДДС (240 кДж на 1 кг ДДС). При массовом отношении 1:1 (мольном 1:7), благодаря полному растворению HCl с образованием 40%-ной соляной кислоты, суммарный тепловой эффект положителен (116 кДж/моль или 896 кДж/кг). Гидролиз с частичным выделением газообразного HCl при массовом отношении 1:0,32 (мольном 1:2,3) идет без тепловых эффектов. Процессы с выделением газообразного HCl сложнее в аппаратном оформлении, чем процессы с его полным поглощением, и приводят к образованию более вязких и более кислых гидролизатов.

В отечественной промышленности гидролиз ДДС, содержащего не более 0,1% метилтрихлорсилана, проводят при массовом отношении ДДС:вода, равном $1:(1,6 \pm 0,2)$ с образованием 30%-ной соляной кислоты. Процесс ведут в эмалированном реакторе в отсутствие растворителя при интенсивном перемешивании и охлаждении рассолом, поддерживая температуру $20-25^\circ\text{C}$. Гидролизат отделяют от соляной кислоты во флорентийском сосуде, нейтрализуют сухой кальцинированной содой, промывают водой и направляют на каталитическую перегруппировку (деполимеризацию) [19, с. 187—189; 27, с. 490—493].

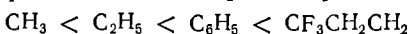
При действии каталитических количеств реагентов, расщепляющих силоксановые связи в определенных условиях, на любые бифункциональные силоксаны (как линейные, так и циклические) или их смеси, в том числе на смеси продуктов гидролиза диорганодихлорсиланов, происходит перегруппировка, приводящая к установлению равновесия между линейными силоксанами различной молекулярной массы (включая высокомолекулярный полимер) и циклосилоксанами. Для гидролизатов оно описывается уравнением:



где $n \leq m$.

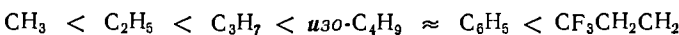
В качестве катализаторов чаще всего используют сильные основания. Положение равновесия (10) мало зависит от температуры и от природы катализатора и, следовательно, определяется в основном энтропийными факторами. Разбавление растворителями быстро смещает равновесие вправо. В растворе при одинаковой мольной концентрации силоксана равновесное содержание циклосилоксанов не зависит от природы растворителя, но как в растворе, так и в массе оно сильно зависит от природы заместителей у кремния, увеличиваясь при замещении метильных групп более стерически емкими и, особенно, более полярными группами. Так, при $R = CH_3$ равновесное содержание циклосилоксанов возрастает в ряду R' :

реакция в массе [3, с. 39]



~ 13% ~ 25% ~ 30% 86,5%

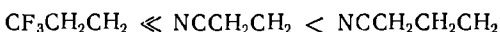
реакция в растворе (при концентрации силоксановых звеньев 3,33 моль/л) [28]



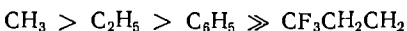
47,7% 67,8% 78,9 97,1% 97% 100%

При $R=R'=CF_3CH_2CH_2$ равновесное содержание циклосилоксанов при полимеризации в массе равно 100% [29].

В растворе при перегруппировках смешанных силоксанов, содержащих звенья $(CH_3)_2SiO$ (Д) и $CH_3(CF_3CH_2CH_2)SiO$ (Ф), равновесная концентрация циклов возрастает пропорционально мольной доле звеньев Ф [4, 28, 30], а при перегруппировках смешанных циклотетрасилоксанов с одним полярным заместителем R'' в цикле увеличивается в ряду R'' [28]:



Объемная концентрация растворителя, при которой равновесие (10) полностью смещается вправо, зависит от R и R' и при $R = CH_3$ уменьшается в ряду R' [3, с. 39]:



77% ~ 57% ~ 48% 10%

Распределение находящихся в равновесии циклосилоксанов по размерам циклов практически не зависит от присутствия и концентрации растворителя и природы R и R' . Основную часть циклов составляют тетрамеры (55—60%), пентамеры (35—40%) и гексамеры (4—7%) [30].

В практических целях удобнее смещать равновесие (10) вправо не с помощью разбавления растворителем, а путем перегруппировки гидролизата в массе с непрерывной отгонкой образующихся циклов при нагревании в вакууме. Это позволяет получать с высокими выходами смеси низших циклосилоксанов ($n = 3—5$), а в случае совмещения перегруппировки с ректификацией — даже чистые гексаорганотрициклотрисилоксаны, хотя их со-

удержание в равновесных смесях очень невелико (0,5—1%). Имеющиеся в гидролизате трифункциональные примеси образуют при перегруппировке сшитый полимер и остаются в кубе.

Так, перегруппировкой гидролизата ДДС в присутствии 1—2% (масс.) КОН при 150—160°C и остаточном давлении 1,33—2,66 кПа получают смесь циклодиметилсилоксанов (деполимеризат), содержащую 1—2% D_3 , 85% D_4 и 13—14% D_5 , которая непосредственно используется для синтеза каучуков [31]. Аналогичная перегруппировка продуктов гидролиза метил (3,3,3-трифторпропил)дихлорсилана при 190—210°C над 0,5% (масс.) КОН дает смесь 16% Φ_3 , 75% Φ_4 и 9% Φ_5 [32], а при проведении ее в ректификационной колонне — чистый 1,3,5-триметил-1,3,5-трис-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксан (Φ_3) в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров с выходом 97% [33, 34]. Φ_3 используют для синтеза фторсилоксановых бензომаслостойких каучуков. Деполимеризацией над LiOH при 260—280°C и остаточном давлении 0,133 КПа продукта гидролиза метилфенилдихлорсилана получена с выходом 95% смесь изомеров 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана (A_3) [35].

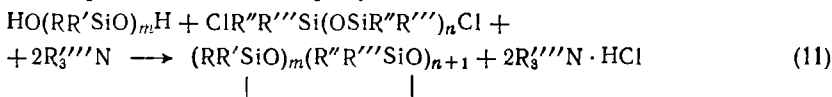
Более сложный состав имеют смеси циклосилоксанов, получаемые перегруппировкой продуктов совместного гидролиза различных диорганодихлорсиланов. Так, смесь, полученная с выходом 97% перегруппировкой в вакууме над NaOH при 200—210°C продуктов согидролиза ДДС с метил(3,3,3-трифторпропил)дихлорсиланом (мольное отношение 1:1), содержит 31% Φ_2D_2 , 23% Φ_3D , 13% ΦD_3 , по 6—7% Φ_4 , Φ_3D_2 и Φ_2D_3 , а всего 18 циклосилоксанов общей формулы $\Phi_m D_n$, где $m = 0—5$, $n = 0—5$, $m + n = 3—6$ [36]. Столь же сложная смесь образуется при деполимеризации продуктов согидролиза ДДС с метилпропилдихлорсиланом [37].

В промышленности деполимеризацию гидролизата ДДС в указанных выше условиях осуществляют полунепрерывным способом (длительность цикла около 10 сут), постепенно подавая гидролизат и 50%-ный водный раствор КОН в нагретый до 150—160°C реактор с мешалкой, из которого под вакуумом непрерывно отгоняют циклосилоксаны. Сконденсированный в охлаждаемых водой теплообменниках деполимеризат собирают и сушат цеолитом до содержания влаги менее 0,01%. Накопившийся кубовый остаток периодически сливают и деполимеризуют над КОН в другом реакторе при 220°C, получая дополнительное количество циклосилоксанов [19, с. 190—191; 27, с. 493—495].

Для введения в полимер в небольшом количестве модифицирующих звеньев, например винилсодержащих, можно использовать непосредственно смесь циклосилоксанов (однородных и смешанного состава), получаемую согидролизом диорганодихлорсиланов в растворе. Так, применяя в качестве растворителя диметилсилоксановый деполимеризат, гидролизуют совместно ДДС и метилвинилдихлорсилан и получают так называемую «винильную шихту», содержащую $24 \pm 2\%$ (мол.) метилвинилсилоксановых

звеньев (остальные — диметилсилоксановые), которую смешивают с деполимеризатом в отношении от 1:240 до 1:23 для синтеза каучуков СКТВ, СКТВ-1, СКТВ-2.

Индивидуальные циклосилоксаны смешанного состава, в отличие от однородных циклов, нецелесообразно получать согидролизом диорганодихлорсиланов и каталитической перегруппировкой из-за трудности их выделения из образующихся при этом сложных смесей и из-за низких выходов. Они могут быть синтезированы с выходом до 80% гетерофункциональной конденсацией в растворе силан- или силоксандиолов с диорганодихлорсиланами или α, ω -дихлорсилоксанами в присутствии аминов:

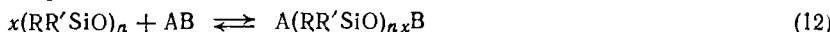


где $m = 1-4$; $n = 0-3$; $m + n = 2-5$.

Лучшие выходы достигаются при $-5 \div 20^\circ\text{C}$, максимальном разбавлении реакционной смеси, медленной подаче реагентов в раствор амина, а также при использовании более основных аминов [38].

Полимеризация циклосилоксанов осуществляется в присутствии каталитических количеств нуклеофильных или электрофильных реагентов в условиях, при которых они расщепляют только связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и не затрагивают связи $\text{Si}-\text{C}$ или какие-либо связи в органических радикалах. Ввиду устойчивости силоксановых связей к гомолитическому расщеплению и возможности побочных реакций в органическом обрамлении (см. стр. 463) радикальные инициаторы не применяются.

Как и при любой полимеризации с раскрытием цикла, кроме обычных стадий иницирования, роста цепи и передачи (или обрыва) цепи примесями или регуляторами молекулярной массы, при полимеризации циклосилоксанов может иметь место передача цепи с разрывом или деполимеризация вследствие атаки активным центром силоксановых связей, соответственно в другой полимерной цепи или в своей цепи. Поэтому в общем случае полимеризация циклосилоксанов является обратимым процессом:



где АВ — агент передачи цепи, роль которого могут играть различные примеси, а также регулятор молекулярной массы или катализатор; $n = 3-6$ (и выше); $x = 1000-2000$ (и выше при синтезе высокомолекулярных каучуков). При синтезе жидких каучуков $x = 70-300$, а $\text{AB} = \text{H}_2\text{O}$, и равновесие (12) становится тождественным равновесию (10).

При $n > 3$ тепловой эффект полимеризации близок к нулю [10, 39] и, следовательно, основной «движущей силой» процесса является изменение энтропии системы.

Независимо от природы катализатора и агента передачи цепи равновесие (12), как и представляющее его частный случай равно-

весе (10), смещается в сторону циклов при наличии стерически емких или полярных заместителей у кремния или при разбавлении системы растворителем. Поэтому при равновесной полимеризации циклосилоксанов с подобными заместителями в массе выходы полимеров недостаточно высоки, а проведение равновесной полимеризации в растворе нецелесообразно при любых заместителях, если только полимер не выпадает из раствора.

При $n = 3$ полимеризация протекает с выделением теплоты вследствие заметной напряженности цикла в гексаорганосилоксанах, значение которой для D_3 составляет 10,5 кДж/моль и возрастает при замещении метильных групп стерически емкими и, особенно, полярными группами [39]. Циклические тримеры с такими группами (например, Ph_3 , Ac_3) можно с количественным выходом превратить в полимеры, подобрав условия (катализатор и температуру), при которых силоксановые связи в циклах расщепляются, а в полимере — нет, т. е. реакция (12) становится необратимой [33, 40]. Полученные неравновесной полимеризацией циклотрисилоксанов термодинамически неустойчивые силоксановые каучуки являются в отсутствие катализаторов вполне устойчивыми в реальных условиях эксплуатации вплоть до 250—350 °C.

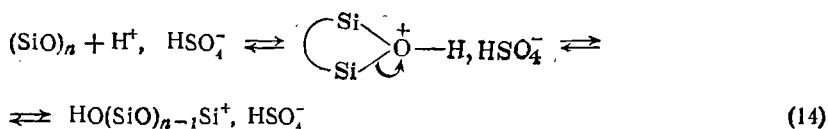
Для полимеризации циклосилоксанов предложено много различных катализаторов и каталитических систем, включающих главным образом сильные протонные и апротонные кислоты и сильные основания. Выбор катализатора определяется природой заместителей у кремния, влияющих на реакционную способность силоксановых связей, а также числом звеньев в цикле и необходимостью исключить возможность отщепления заместителей в процессе полимеризации.

Полимеризация кислыми катализаторами в настоящее время находит лишь ограниченное применение. Из большого числа катализаторов этого типа [3, с. 42] в промышленности используются только каталитические системы, содержащие серную кислоту. Концентрированная H_2SO_4 была применена при синтезе первого описанного в литературе высокомолекулярного ПДМС. Полимеризация D_4 в присутствии 1—3% (масс.) H_2SO_4 проходит при комнатной температуре за 2—8 ч, после чего в полимер добавляют воду (около 50% от массы взятой кислоты). При этом молекулярная масса полимера резко падает, а затем в процессе выдерживания (дозревания) в течение 20—60 ч медленно возрастает до нужного значения $(4 \div 6) \cdot 10^5$. Дозревший полимер отмывают от кислоты водой и сушат. Аналогично полимеризуют другие циклосилоксаны. Электроноакцепторные или стерические емкие заместители замедляют полимеризацию.

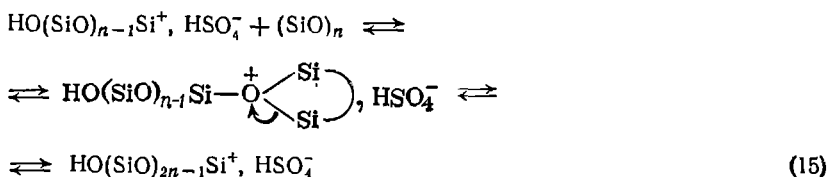
Лучше многих предложенных схем полимеризации D_4 серной кислотой объясняет имеющиеся экспериментальные данные механизм катионной полимеризации [17], предполагающий, однако, участие свободных ионов. Последнее мало вероятно, так как реакция протекает в среде с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_d = 2,4$) и концентрация свободных ионов должна быть

ничтожно мала. Более вероятное участие в реакции контактных ионных пар. Учитывающая это схема процесса, в остальном аналогичная схеме, данной в [7], приведена ниже (заместители у кремния для упрощения опущены):

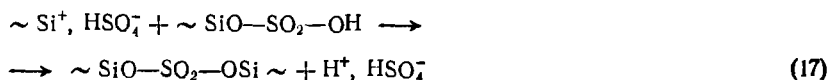
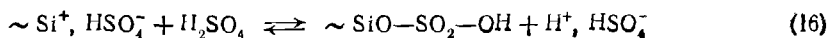
инициирование



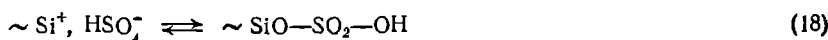
рост цепи



передача цепи



обрыв цепи



Параллельно протекают с меньшей скоростью реакции конденсации:



Большой расход катализатора объясняется образованием сульфатных мостиков [реакция (17)], а падение молекулярной массы при добавлении воды — их омылением. На стадии дозревания реакции (19) и (20) становятся основными, так как разбавленная H_2SO_4 уже не расщепляет силоксановые связи в этих условиях.

В промышленности чаще применяют не серную кислоту, а кислый серноокислый алюминий в виде катализаторной пасты — смеси прокаленного и размолотого $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с деполимеризатом и H_2SO_4 в массовом отношении 1:2:(0,03—0,04). Полимеризацию прово-

дт при 80—100 °С в аппарате шнекового типа, состоящем из трех взаимно перпендикулярных цилиндров с рубашками. Деполимеризат и катализаторную пасту, 3—6% (масс.), непрерывно подают в снабженный лопастной мешалкой нижний горизонтальный цилиндр, в котором начинается полимеризация. Оттуда реакционная масса поступает в полный вертикальный цилиндр, где процесс развивается и вязкость массы резко возрастает. Полимер поступает затем в верхний горизонтальный цилиндр, где перемешивается лепестковыми шнеками и где в первой секции полимеризация завершается, а во второй полимер охлаждается перед выгрузкой. Готовый полимер непрерывно выгружается в тару, где происходит его дозревание, после чего его отмывают от катализатора на рифленых вальцах и сушат при 80—90 °С на гладких вальцах. Трудоемкая и энергоемкая операция отмывки от серноокислотных катализаторов необходима потому, что они вызывают деструкцию и структурирование полимера при 150 °С и выше.

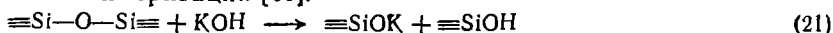
Полимеризация основаниями имеет ряд преимуществ перед полимеризацией кислотными катализаторами. Она позволяет за 2—4 ч, а иногда и быстрее, при очень малых концентрациях катализатора, 10^{-2} — 10^{-4} % (масс.), получать полимеры с молекулярными массами до 10^6 и выше без дозревания, а также получать жидкие каучуки, легко регулировать молекулярную массу полимеров и заменить их отмывку нейтрализацией катализатора. Поэтому она нашла широкое применение как в исследовательской практике, так и в промышленности, и будет рассмотрена подробнее.

Среди большого числа катализаторов основного характера наиболее активны гидроокиси щелочных металлов и их силоксаноляты, а также натрий- и калийорганические соединения и четвертичные аммониевые или фосфониевые основания и их силоксаноляты [3 с. 42, 43]. Для неравновесной полимеризации циклотрисилоксанов могут, кроме того, применяться смеси аминов с водой [48, 49], продукты взаимодействия третичных аминов с эпоксисоединениями [23] и многие другие каталитические системы.

Изученная наиболее подробно полимеризация D_4 едким кали проводится обычно при 140—150 °С и концентрациях КОН 0,001—0,01% (масс.) ($1,78 \cdot 10^{-4}$ — $1,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Реакция имеет 1-й порядок по мономеру и 0,5 по катализатору, константа скорости при 140 °С и $[KOH] = 0,01\%$ (масс.) равна $1,8 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹, а мольная энергия активации 82 ± 4 кДж/моль [41]. Такие же данные о порядке реакции получены позднее различными методами как при полимеризации D_4 едким кали [8], так и при полимеризации разными основаниями циклосилоксанов с фенильными [45, 46], пропильными [5], 3,3,3-трифторпропильными [33, 40, 44, 48] или цианоалкильными [47] группами у кремния. Сведения о том, что реакция полимеризации D_4 едким кали имеет порядок 0,5 и по катализатору, и по мономеру [9, 42, 43] следует считать ошибочными.

Установив, что скорости полимеризации D_4 едким кали и силоксанолятом калия при их равных мольных концентрациях

совпадают, Грабб и Остхофф предложили свободноанионный механизм полимеризации [41]:



Порядок реакции 0,5 по катализатору они объяснили сильным смещением равновесия (22) влево в неполярной среде, благодаря чему равновесная концентрация SiOK практически равна начальной концентрации KOH и $[\equiv\text{SiO}^-] = K_p^{0,5} [\text{KOH}]^{0,5}$, где K_p — константа равновесия реакции (22).

Такой механизм не согласуется, однако, с рядом фактов:

а) с очень малыми (10^{-4} — 10^{-7} $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{эkv}^{-1}$) значениями эквивалентных электропроводностей растворов силосксандиолов K и Na в D_4 [50] и F_4 [12], указывающими на чрезвычайно низкие концентрации в них свободных ионов;

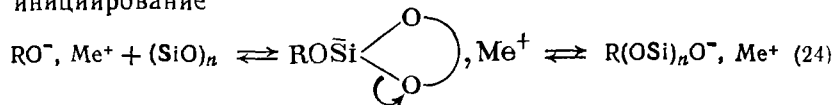
б) с таким сильным уменьшением скоростей полимеризации циклосилоксанов гидроокисями и силосксанолятами в ряду $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ [40, 43, 46], что его нельзя объяснить лишь различием в степенях диссоциации $\equiv\text{SiOM}$;

в) с зависимостью отношения скоростей полимеризации силосксанолятами K и Na от числа звеньев в цикле (около 45 у D_3 и других тримеров, 65 у тетрамеров [5]), которая не должна иметь место при свободноанионной полимеризации.

Высказывалось мнение, что активными центрами являются не свободные анионы, а поляризованные молекулы силосксанолята [9, 43], но предложенная авторами схема включала образование свободных ионов на стадии, определяющей скорость процесса, и была основана на ошибочных кинетических данных.

Хорошо согласуется со всеми известными фактами предположение о том, что активными центрами являются контактные ионные пары, а порядок реакции 0,5 по катализатору объясняется их обратимой димеризацией [12, 29]. Ассоциация силосксанолятов и силосксандиолов щелочных металлов в неполярных средах с образованием димеров недавно подтверждена экспериментально [51]. Представление о ионных парах как активных центрах анионной полимеризации циклосилоксанов выдвигается и другими авторами [10, 11].

Механизм полимеризации с участием ионных пар можно представить следующим образом (заместители у кремния опущены):

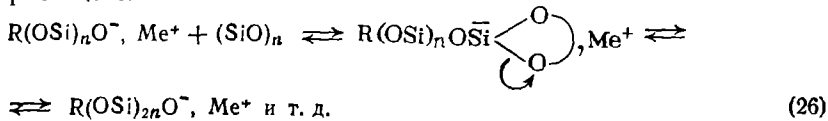


где $\text{R} = \text{H}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\sim \text{Si}$ и т. д.

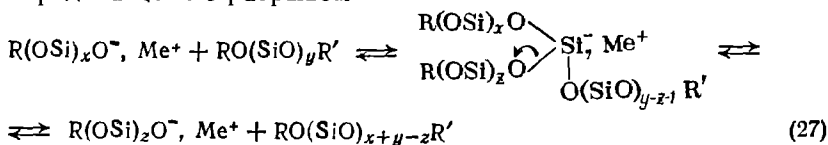
$\text{Me} = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs , $\text{R}'_4\text{N}$, $\text{R}''_4\text{P}$ и т. д.



пост цепи



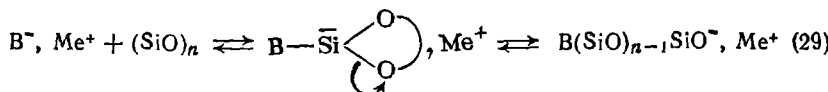
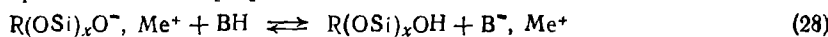
передача цепи с разрывом



где $R' = R$ или Me ; равновесие реакции (25) сильно смещено вправо.

В отсутствие агентов обрыва цепи образуется живой полимер, при добавлении к которому мономера (циclosилоксана) процесс возобновляется. После достижения равновесия или (в случае неравновесной полимеризации) 100%-ной конверсии среднечисленная молекулярная масса живого полимера должна быть обратно пропорциональна концентрации катализатора. На практике, однако, наблюдаются отклонения от этой зависимости из-за попадания примесей, обрывающих процесс или являющихся агентами передачи цепи, а также из-за конденсации концевых гидроксильных групп, образующихся при иницировании (если $R=H$) и при передаче цепи.

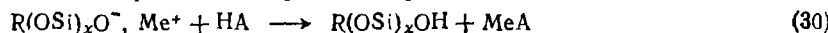
Передачу цепи вызывают любые слабые основания, способные реагировать с силоксанолятом, особенно соединения, содержащие подвижный водород, например вода, спирты, первичные и вторичные амины [42]:



где R и Me те же, что и выше, а $B = HO, C_nH_{2n+1}O, R'NH, R''N, \equiv SiO$ и т. д.

Поэтому присутствие в циклосилоксане следов воды, 0,001—0,003% (масс.), или попадание малых количеств влаги из воздуха может снизить молекулярную массу полимера более чем вдвое. С другой стороны, реакция передачи цепи водой, вводимой в заданном количестве под давлением, позволяет получать жидкие каучуки нужной молекулярной массы.

Соединения кислого характера, даже такие слабые кислоты, как CO_2 или кремнезем, полностью ингибируют полимеризацию в обычных условиях или при попадании в реакционную массу во время полимеризации обрывают процесс:



где A — анион кислоты.

При полимеризации D_4 едким кали попадание из воздуха 0,001—0,003% (масс.) CO_2 может полностью оборвать процесс. Реакция (30) используется для дезактивации катализатора в готовом полимере. Так, 0,5% (масс.) кремнезема (аэросила) достаточно, чтобы предотвратить деполимеризацию при отгонке циклосилоксанов из готового ПДМС.

Приведенные выше данные показывают, какие высокие требования предъявляются к чистоте циклосилоксанов и к условиям проведения процесса при синтезе силоксановых каучуков путем анионной полимеризации. При соблюдении этих требований молекулярную массу полимера можно регулировать с помощью реакции (27), вводя в качестве регуляторов диметилсилоксаны с $R = R' = (CH_3)_3Si$ и $y \geq 3$ [52].

На кинетику анионной полимеризации циклосилоксанов заметно влияет число звеньев в цикле. Так, если у ненапряженных циклосилоксанов ($n > 3$) молярные энергии активации практически одинаковы (79,6—84 кДж/моль) [5, 41, 42], то при $n = 3$ они равны 71 ± 2 кДж/моль у D_3 [5, 43], 69 кДж/моль у A_3 [46], 67 кДж/моль у $[CH_3(C_3H_7)SiO]_3 - P_3$ [5], 62 ± 2 кДж/моль у Φ_3 [33, 44], т. е. ниже, чем у высших циклов примерно на величину энергии напряжения цикла [39]. Скорости полимеризации тримеров гораздо выше скоростей полимеризации соответствующих тетрамеров в тех же условиях: примерно в 50 раз у D_3 и в 75 раз у P_3 [5], а у Φ_3 в 300 раз [40]. Скорости полимеризации ненапряженных циклодиметилсилоксанов едким кали возрастают в ряду $D_4 < D_5 < D_6 \ll D_7$ (при одинаковых энергиях активации отношение предэкспонент равно 1:1,5:8,7:286), причем D_7 полимеризуется быстрее напряженного D_3 [43]. Авторы объясняют это различием в энтропиях переходных комплексов (с пентаковалентным кремнием) вследствие различной их жесткости.

Циклогексасилоксан P_2D_4 также полимеризуется значительно быстрее всех тетрамеров ряда P_mD_{4-m} , где $m = 0 - 4$ [5]. Однако в ряду фторсилоксанов пентамер Φ_5 полимеризуется медленнее тетрамера Φ_4 [40], что связано, вероятно, с большей напряженностью цикла в последнем [39].

На скорости полимеризации сказываются и стерические и, особенно, электронные влияния заместителей у кремния. Она увеличивается при замещении метильных групп в D_3 и D_4 электроноакцепторными группами, облегчающими нуклеофильную атаку активным центром атомов кремния в цикле благодаря повышению их дробного положительного заряда. Сильно ускоряют полимеризацию фенильные группы: A_3 полимеризуется в 10,7 раза, а A_4 — в 32,5 раза быстрее, чем D_3 и D_4 соответственно [45, 46]. Слабее влияют 3,3,3-трифторпропильные группы (скорости возрастают в 3—4 раза при переходе от D_3 к Φ_3 и от D_4 к Φ_4) [33, 40], что связано, вероятно, с противоположным действием сильных отрицательного индуктивного и стерического эффектов этих групп. Исключительно сильное ускорение полимеризации вызывают диалкильные группы [47]. Электронодонорные заместители, напри-

мер полильные группы, замедляют полимеризацию: P_3 полимеризуется в 13,5 раз, а P_4 в 26 раз медленнее, чем D_3 и D_4 соответственно [5]. Столь сильное замедление можно объяснить совместным действием положительного индуктивного и стерического эффектов.

Полимеризацию циклосилоксанов основаниями сильно ускоряют небольшие добавки многих электронодонорных соединений, в особенности содержащих атомы кислорода или азота, связанные с другими атомами кратной связью, или способных образовывать хелатные комплексы [11, 12, 29]. При полимеризации D_4 силанолятом калия наиболее эффективные промоторы, содержащие группу $P=O$, располагаются в следующий ряд по относительной активности [11]:



Некоторые данные [12, 29, 53] об эффективности промоторов при полимеризации Φ_3 силосандиолятом натрия ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приведены ниже (T — температура полимеризации; C_a — концентрация промотора; k , k_0 — константа скорости полимеризации Φ_3 с промотором и без него):

	$T, ^\circ\text{C}$	C_a , моль/л	k/k_0
Тетрагидрофуран (ТГФ)	40	0,1	10,5
Оксациклубутан	40	0,1	25
Ацетонитрил	40	0,1	34
Ацетон	40	0,1	95
Диметилформамид (ДМФА)	30	0,01	150
Диметилсульфоксид (ДМСО)	30	0,01	155
Трибутилфосфат	40	0,01	300
Диметоксиэтан	30	0,001	4
Диметилформамид (ДМФА)	30	0,001	4,5
Диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДГ)	30	0,001	28
Гексаметилфосфортриамид	30	0,001	28
Диметиловый эфир триэтиленгликоля	30	0,001	40

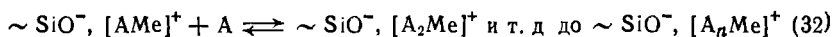
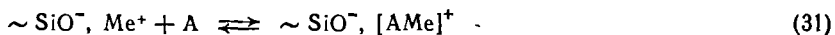
При полимеризации Φ_3 в присутствии промоторов — ДМФА (сильного), ацетона (средней силы) и ТГФ (слабого) — для каждого из них степень ускорения k/k_0 зависит (при данной концентрации промотора) от катиона силосандиолята и увеличивается в ряду $K < Li < Na$, а при полимеризации смесями амин — вода (2:1) в присутствии 0,1—0,3 моль/л ДМФА — в ряду триэтиламин < пиперидин < дибутиламин [48].

Интересный случай «внутреннего промотирования» представляет полимеризация цианоалкилциклосилоксанов. Замещение одной метильной группы в D_4 β -цианоэтильной или γ -цианопропильной группой ускоряет полимеризацию силосандиолятом калия в 630 или в 440 раз соответственно, что обусловлено главным образом промотирующим действием нигрильных групп (сольватацией

катиона) и в меньшей степени — их отрицательным индуктивным эффектом [47].

Применение промоторов, даже слабых, в больших количествах (в качестве растворителей) ускоряет полимеризацию циклосилоксанов сильными основаниями [4, 5, 8, 10], а растворение Φ_3 и A_3 в таких промоторах, как ацетон, ДМФА, ДМСО, ДГ, позволяет полимеризовать их в мягких условиях под действием даже таких слабых нуклеофилов, как спирты и вода [49]. Скорость полимеризации циклосилоксанов $\Pi_m D_{4-m}$ ($m = 0 \div 4$) силоксандиолятом калия в ацетоновом растворе выше, чем в массе, в 5000 раз, а силоксандиолятом натрия на 5 порядков, причем она мало зависит от катиона, а порядок реакции по катализатору равен 1 [5].

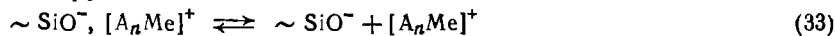
На основании данных о влиянии промоторов на электропроводность растворов силоксандиолятов K и Na в циклосилоксанах и на кинетику полимеризации последних [11, 12, 29, 48, 50, 53] можно полагать, что ускорение реакции промоторами в массе вызвано превращением контактных ионных пар силоксанолята в более активные разделенные промотором ионные пары, активность которых возрастает по мере увеличения степени сольватации катиона:



где A — молекула промотора, а n определяется координационным числом катиона Me.

Кроме того, общая концентрация активных центров в присутствии промотора возрастает благодаря смещению влево равновесия (25) в результате сольватации контактных ионных пар.

В малополярном растворителе-промоторе, например в ТГФ, ионные пары сольватируются в максимальной степени, а часть их диссоциирует:



Поэтому быстрая полимеризация протекает одновременно на разделенных ионных парах и, с еще большей (в 100 раз) скоростью, на свободных анионах [10]. В полярном растворителе, например ацетоне, равновесие (33) смещается вправо и очень быстрая полимеризация протекает в основном на свободных анионах [5].

При равновесной анионной полимеризации температура не влияет на молекулярную массу образующегося полимера [42] и мало влияет на его выход [9]. При неравновесной же полимеризации слишком высокая температура для данной системы циклотрисилоксан — катализатор может привести к переходу процесса в равновесный и к деструкции полимера. На практике температуру и катализатор выбирают с учетом природы исходного циклосилоксана так, чтобы обеспечить приемлемую скорость процесса. Обычно полимеризацию проводят при атмосферном давлении, за

исключением случаев синтеза олигомеров в присутствии низкокипящего агента передачи цепи, проводящегося под небольшим избыточным давлением.

Несмотря на применение при анионной полимеризации циклосилоксанов очень небольших количеств катализатора, он должен быть дезактивирован или удален из полимера, чтобы предотвратить деструкцию последнего при высоких температурах. Описано большое число нейтрализующих или дезактивирующих добавок: галогенсиланы, органические кислоты, этиленхлоргидрин, хлорид аммония, азросил, амфотерные гидроокиси и др. [3, с. 91]. Их эффективность зависит как от природы катализатора, так и от структуры полимера. Возможно также использование при синтезе каучука термолабильных катализаторов, например четвертичных аммониевых или фосфониевых оснований и их силоксанолятов, разлагающихся выше 130°C с образованием летучих или инертных продуктов [3, с. 43, 48]. Однако ПДМС, полученный с применением силоксанолята тетраметиламмония, структурируется при $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$ [54].

Примером промышленного применения метода анионной полимеризации циклосилоксанов может служить синтез диметил- и метилвинилсилоксановых каучуков СКТВ и СКТВ-1 [3]. Равновесную полимеризацию циклосилоксанов проводят при 140°C в присутствии полидиметилсилоксандиолята калия (ПДСК) в количестве около 0,005% (масс.) (в пересчете на КОН). ПДСК готовят нагреванием при перемешивании диметильного деполимеризата с 5—10% (масс.) твердого КОН. Такой катализатор легко распределяется затем в деполимеризате. Смесь последнего с «винильной шихтой», регулятором молекулярной массы и ПДСК непрерывно подается через подогреватель в тарельчатый осушитель, откуда в токе сухого азота отгоняется часть циклосилоксанов, примерно 5% (масс.), с целью удаления остатков влаги из смеси. Сухая смесь поступает в вертикальную часть шнекового полимеризатора, где при 140°C начинается ее полимеризация, завершающаяся в нижней, горизонтальной части аппарата, откуда каучук с помощью шнека непрерывно выгружается в тару. Затем его смешивают в вакуум-смесителе с около 0,5% (масс.) азросила для дезактивации катализатора и при $150\text{—}160^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 1,33—2,00 кПа удаляют находившиеся в равновесии с полимером циклосилоксаны, 10—12% (масс.), улавливают их и возвращают в цикл. Горячий полимер выгружают в тару и после охлаждения стрейнируют.

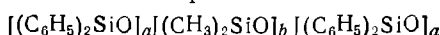
Низкомолекулярные полимеры СКТН (жидкие каучуки) получают полимеризацией циклодиметилсилоксанов едким кали в присутствии воды, с помощью которой регулируют вязкость полимера в диапазоне $1,5\text{—}16\text{ Па}\cdot\text{с}$ при 20°C (молекулярная масса от $2\cdot 10^4$ до $7\cdot 10^4$). Реакцию проводят при 180°C и избыточном давлении 0,35 МПа в присутствии 0,005% (масс.) КОН и расчетного количества воды до установления равновесия (20—30 мин.). Затем из полимера удаляют циклосилоксаны нагреванием его либо в

вакууме после предварительной дезактивации катализатора азро-
силком, 0,5% (масс.), либо в токе горячего инертного газа в спе-
циальном аппарате с закрученным газожидкостным потоком при
продолжительности контакта 15—20 с. Последний метод позволяет
осуществить весь процесс по непрерывной схеме [3, 19, 27].

Полимеризация циклосилоксанов основаниями является удоб-
ным методом синтеза силоксановых сополимеров заданной струк-
туры. Сополимеры с неупорядоченным распределением различных
звеньев (статистические) получают равновесной сополимериза-
цией двух или нескольких циклосилоксанов $(RR'SiO)_n$ с различ-
ными R и R', а также одного или нескольких смешанных цикло-
силоксанов $(RR'SiO)_m(R''R'''SiO)_n$. В промышленности такой спо-
соб применяется для синтеза каучуков СКТВ, СКТВ-1, СКТВ-2 и
термо- и морозостойкого каучука СКТФВ-803, содержащего 8%
(мол.) метилфенилсилоксановых звеньев, причем обеспечивает
статистическое распределение последних в отличие от сернокис-
лотной сополимеризации тех же исходных циклов, дающей блок-
сополимеры. Аналогично получают термо- и морозостойкий сопо-
лимерный каучук СКТФ-2, содержащий дифенилсилоксановые
звенья [3]. Неравновесной полимеризацией смешанного циклотри-
силоксана с заметно отличающимися по реакционной способности
силоксановыми звеньями можно, по-видимому, получить сополи-
мер с регулярным их чередованием. При неравновесной сополи-
меризации разных тримеров $(RR'SiO)_3$ с близкой реакционной
способностью возможно образование сополимеров со статисти-
ческим распределением микроблоков из 3, 6, 9 и более звеньев.
При значительном различии в реакционной способности следует
ожидать образования блоксополимеров. Постадийная (последова-
тельная) неравновесная полимеризация разных тримеров дает
блоксополимеры с заданной длиной блоков, например тройной
блоксополимер



или блоксополимер типа АВА



Неравновесная полимеризация циклотрисилоксанов на живых
полимерных цепях полистирола, поли- α -метилстирола и других
полимеров, полученных анионной полимеризацией непредельных
соединений, позволяет синтезировать блоксополимеры типа АВА,
в которых блоки А силоксановые, а блок В углеводородный.
Структура ВАВ с силоксановым блоком посередине невозможна,
так как силоксандиольаты не инициируют полимеризацию непре-
дельных соединений [17].

СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Полимерные цепи полидиорганосилоксанов имеют форму спи-
ралей с наружной ориентацией органических групп и внутренней
компенсацией диполей $Si^+ - O^-$ (у ПДМС — 6 звеньев D в одном

витке при 20°C). Такая форма обусловлена большой свободой вращения вокруг связей Si—O и Si—C и лабильностью углов Si—O—Si, что придает макромолекулам высокую сегментальную подвижность: у ПДМС она гораздо выше, чем у НК, и частично сохраняется даже при —136°C. Те же причины затрудняют плотную упаковку макромолекул, т. е. ослабляют взаимодействие между ними. Поэтому у ПДМС плотность энергии когезии (226 МДж/м³) гораздо ниже, чем у других эластомеров; молярная энергия активации вязкого течения (15—16 кДж/моль) также в 2 раза ниже; более низкая вязкость при одинаковых молекулярных массах; по прочности ненаполненных вулканизатов (0,2—0,5 МПа) ПДМС в 70 раз уступает НК. Определенная из данных по вязкому течению величина сегмента у ПДМС в 1,5—2 раза меньше, чем у большинства каучуков и соответствует примерно 7 звеньям, т. е. 14 атомам главной цепи. С указанными особенностями строения полидиорганосилоксанов связаны также низкий температурный коэффициент вязкости и значительно меньшее падение прочности силоксановых резин при повышении температуры по сравнению с другими резинами. Зависимость вязкости ПДМС в массе при 25°C (в мПа·с) от молекулярной массы имеет вид:

$$\lg \eta = 1,0 + 1,6 (\lg \bar{M} - 3,1) \quad \text{для} \quad \bar{M} \leq 2 \cdot 10^4$$

$$\lg \eta = 4,0 + 3,63 (\lg \bar{M} - 4,775) \quad \text{для} \quad \bar{M} \geq 6 \cdot 10^4$$

Характеристическая вязкость линейных полисилоксанов в растворе связана с молекулярной массой зависимостью $[\eta] = KM^a$. Некоторые из эмпирически найденных коэффициентов K и a приведены в табл. 1 [3, с. 15—17].

Таблица 1

Коэффициенты в уравнении $[\eta] = KM^a$ для
 $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{R})\text{SiO}]_n\text{H}$

R	Растворитель	T, °C	$K \cdot 10^4$	a
CH ₃	Толуол	20	2,0	0,66
	»	25	2,15	0,65
	»	25	0,75	0,73
	Бензол	20	2,0	0,78
	»	25	1,29	0,68
	Хлорбензол	20	3,72	0,72
C ₆ H ₅	Метилэтилкетон	20	8,41	0,50
	Толуол	25	0,39	0,75
	Бензол	25	1,49	0,67
	Циклогексан	25	0,552	0,72
	Изопропилциклогексан	25	5,0	0,50
CF ₃ CH ₂ CH ₂	Этилацетат	25	2,25	0,61
	Этилацетат+бензол (66:34)	38	5,0	0,50

Независимо от метода получения и от природы катализатора силоксановые каучуки имеют, как правило, широкое ММР с коэффициентом полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ от 3 до 8. При равновесной анионной полимеризации D_4 в присутствии регуляторов молекулярной массы $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ у ПДМС снижается до 2,6—3,0 [52], а полимеры с более узким ММР получены полимеризацией циклосилоксанов литийорганическими соединениями [55].

Благодаря большой гибкости полимерных цепей и слабому межмолекулярному взаимодействию силоксановые каучуки имеют очень низкие температуры стеклования. У ПДМС T_g равна -123°C и почти не изменяется при замещении метильных групп винильными, высшими алкильными или атомами водорода [56]. При замещении их полярными группами — галогеналкильными, цианоалкильными, арильными, полифторарильными или при замене части атомов кислорода в цепи ариленовыми, перфторариленовыми, алкиленовыми, карбораниленовыми группами T_g возрастает (чаще всего пропорционально мольной доле таких групп [15, 28, 56, 57]).

Силоксановые каучуки кристаллизуются при более низких температурах, чем углеводородные, но скорость и глубина кристаллизации у них выше из-за высокой подвижности полимерных цепей. ПДМС быстро кристаллизуется при температурах ниже -50°C (с максимальной скоростью при -80°C) и плавится при температурах выше -46°C . Способность к кристаллизации снижается при замещении части метильных групп другими, причем при одинаковом содержании модифицирующих групп (фенильных, этильных, пропильных и др.) скорость кристаллизации минимальна при их статистическом распределении и максимальна у блоксополимеров. Кристаллизация резко замедляется при введении в цепь уже 8—10% (мол.) статистически распределенных модифицирующих звеньев. Совсем не кристаллизуется метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановый каучук. Введение в силоксановую цепь ариленовых или карбораниленовых групп при их регулярном расположении повышает степень кристалличности и $T_{пл}$, а нерегулярно построенные сополимеры обычно аморфны. Как стеклование, так и кристаллизация силоксановых блоксополимеров при достаточной длине блоков происходит отдельно в каждом блоке при соответствующих гомополимерам температурах. Кристаллизация более высокоплавкого блока может не иметь места или происходит при температуре ниже обычной, если его длина мала [3, с. 19—20].

Хотя в полидиорганосилоксанах, например в ПДМС, даже свободном от катализаторов, уже при $170-220^\circ\text{C}$ происходят определенные превращения, скорости их малы, и в целом силоксановые каучуки гораздо устойчивее, чем углеводородные (особенно на воздухе), к действию высоких температур. Это воздействие на них в инертной атмосфере или в вакууме изучено наиболее полно для ПДМС с применением методов дифференциально-термического анализа (ДТА) и гравиметрического анализа, как дина-

мического (ТГА), так и изотермического (ИГА), в сочетании с изучением состава летучих продуктов деструкции и полимерного остатка, а также растворимости последнего и его молекулярной массы и ММР [3, с. 21—27; 54].

В условиях ИГА (0,133 Па, 4 ч) уже при 170 °С наблюдается конденсация ПДМС с концевыми ОН-группами, ускоряющаяся при более высокой температуре: при 270 °С M возрастает в 3 раза, при 300 °С в 5 раз. Одновременно кривая ММР расширяется в область больших M , растет $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. Молярная энергия активации конденсации равна 36 кДж/моль в интервале 220—290 °С. Одновременно, начиная с 200—220 °С, наблюдаются потери массы из-за деструкции ПДМС с отщеплением циклосилоксанов, достигающие 10—12% при 300 °С и 40—50% при 400 °С, и тем больше, чем ниже исходная M , т. е. чем выше концентрация ОН-групп [3, с. 21]. Выше 300 °С скорости деструкции и конденсации сближаются, и рост M замедляется. При 350—400 °С начинается отщепление метильных групп ПДМС концевыми ОН-группами с образованием метана, протекающее при 400 °С в 2500 раз медленнее, чем отщепление циклов [58]. При непрерывном удалении летучих в вакууме в интервале 200—450 °С образуется почти только D_3 , а при атмосферном давлении и 350—400 °С в токе азота 44% D_3 , 24% D_4 , 9% D_5 , 10% D_6 и 13% высших циклов [3, с. 22]. Аналогичен последнему состав продуктов деструкции ПДМС с концевыми триметилсилоксигруппами в вакууме при 420 °С, но скорость его деструкции в 30—40 раз ниже, чем у ПДМС с концевыми гидроксилами, и, по данным ТГА, не зависит от M [59, 60]. В условиях ИГА при 420 °С и конверсии (по потере массы) 25% у узких фракций ПДМС с концевыми триметилсилоксигруппами резко уменьшается M и возрастает $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, что говорит о деструкции по закону случая [60].

Остатки катализаторов, особенно щелочных, вызывают при 200—300 °С быстрое уменьшение M даже при малых потерях массы, а при 300—400 °С ускоряют как распад ПДМС на циклы, так и отрыв боковых групп и структурирование полимерного остатка [54, 58, 59]. Ускоряет деструкцию ПДМС, по данным ИГА [61] и ДТА в атмосфере гелия [62], также замещение метильных групп фенильными и особенно высшими алкилами. Наоборот, уменьшение потерь массы и повышение температуры начала распада по данным ТГА наблюдается при замещении части атомов кислорода в цепи ариленовыми [63] и особенно карбораниленовыми [16, 57] группами. Потери массы сильно снижаются и при введении в силоксановую цепь небольших количеств, 0,3—2,0% (мол.), гетероатомов (В, Р, Ti, Zr и др.) или при добавлении к ПДМС различных соединений тех же элементов [3, с. 26]. Сильное ингибирование деструкции при 400 °С отмечено при совместном присутствии В и Р или В и Ti. Атомы некоторых металлов по ингибирующему влиянию на термодеструкцию ПДМС располагаются в ряд:



Таблица 2

Кинетические параметры деструкции полимеров
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{RR}'\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в вакууме при 310—390 °C

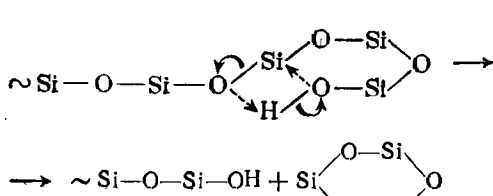
R	R'	E, кДж/моль	A, мин ⁻¹
CH ₃	CH ₃	180±12,6	10 ^{14±0,5}
	C ₂ H ₅	146,5±12,6	10 ^{14±1}
	C ₃ H ₇	125,6±12,6	10 ^{15±1}
	C ₆ H ₅	180±8,4	10 ^{15±1}
	CF ₃ CH ₂ CH ₂	293,1±4,2	10 ^{25±1}
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	96,3±8,4	10 ^{26±1}

Однако введение гетероатомов в ПДМС приводит также к резкому увеличению газовыделения при высоких температурах, разветвлению цепей и структурированию [59, 64].

Образование циклов и метана при термодеструкции полидиорганосилоксанов — реакции первого порядка [58, 59, 61, 64]. Их кажущиеся энергии активации E и предэкспоненты A зависят от структуры и чистоты полимеров. При отщеплении циклов от ПДМС с концевыми ОН-группами E меняется от 50—59 кДж/моль для неочищенных до 155—168 кДж/моль для тщательно очищенных от катализаторов образцов [54]. У ПДМС, полученного с применением КОН, до очистки $A = 4 \cdot 10^{12}$ мин⁻¹ и уменьшается на 4 порядка после тщательного удаления катализатора. Влияние заместителей на кинетику термодеструкции очищенных полидиорганосилоксанов с концевыми триметилсилоксигруппами иллюстрирует табл. 2 [61].

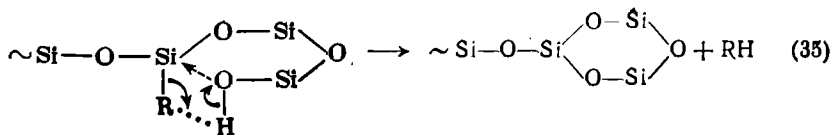
Низкие по сравнению с энергией связи Si—O значения E объясняются, очевидно, образованием циклических переходных комплексов с участием p -электронов кислорода и $3d$ -орбиталей кремния, облегчающим перенос электронов, например, при следующих внутрицепных реакциях, протекающих параллельно с разными скоростями [58—61] (на схеме радикалы у кремния опущены):

а) деполимеризация по концам цепей



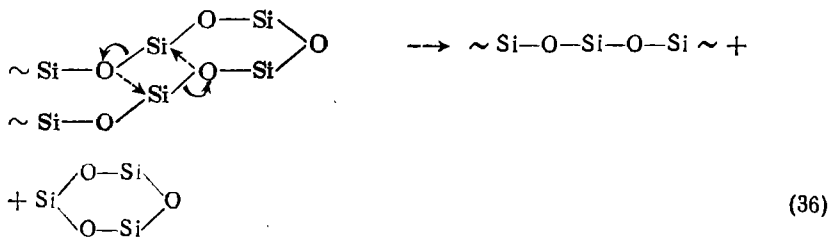
(84)

б) отщепление заместителей от кремния и гибель концевых гидроксидов, приводящая к замедлению концевой деполимеризации



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{XC}_6\text{H}_4$ и т. д.

в) внутрицепная деполимеризация, не зависящая от природы концевых групп

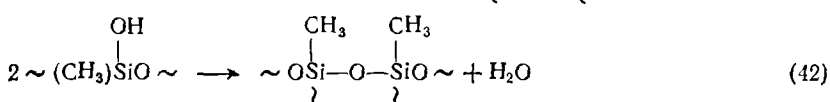
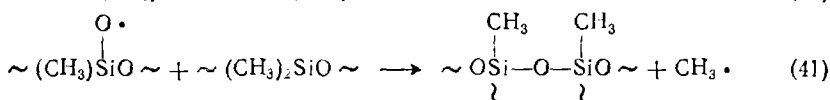
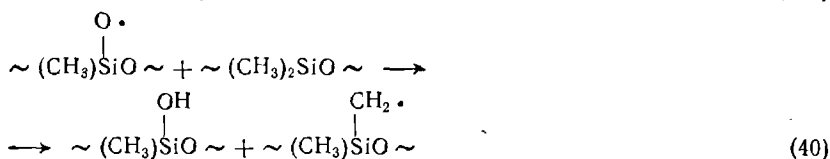
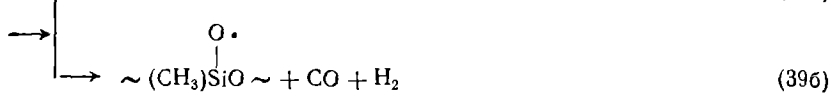
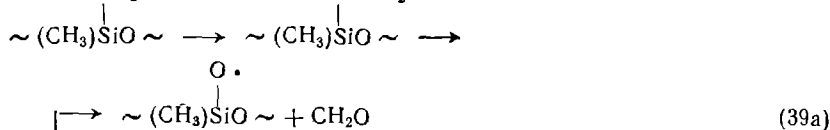
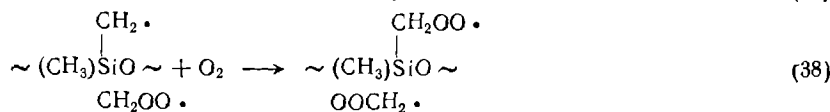
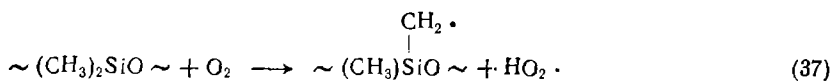


Изменение M и MMP полимеров без потери ими растворимости связано с протеканием межцепных реакций, аналогичных реакциям (34) и (36), а межцепная реакция, аналогичная реакции (35), приводит к разветвлению цепей и структурированию.

При нагревании силоксановых каучуков в присутствии кислорода на первый план выдвигаются окислительные реакции, протекающие в изогермических условиях уже при $200-230^\circ\text{C}$ и сильно ускоряющиеся при 250°C и выше, причем поглощение полимером кислорода начинается после индукционного периода, уменьшающегося с повышением температуры, и носит автокаталитический характер [65—68]. Скорость отщепления метильных групп в результате термоокисления на много порядков выше скорости их отрыва при нагревании в вакууме [66].

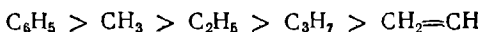
При термоокислении ПДМС образуются формальдегид и параформ, окись и двуокись углерода, вода, метанол, муравьиная кислота и обычные продукты термодеструкции — циклосилоксаны, метан, водород. В окисленном полимере появляются боковые силанольные группы, в состав которых входит часть атомов водорода отщепившихся метильных групп, но в нем отсутствуют перекисные, карбонильные, карбоксильные и кремнийгидридные группы [66]. Накопление боковых силанольных групп приводит к ускорению как структурирования полимера в результате их конденсации, так и термодеструкции с выделением циклосилоксанов и метана по реакциям (34) и (35) [66, 67]. Потери массы очищенного ПДМС за одинаковое время при 300°C на воздухе в 2—3 раза выше, чем в вакууме. Термоокисление ингибируется различными антиоксидантами [66—68]. Все имеющиеся данные

указывают на радикальноцепной характер процесса термоокисления и хорошо объясняются следующей схемой [66]:



Кажущаяся энергия активации термодеструкции ПДМС на воздухе ниже, чем в вакууме, и составляет 92—96 кДж/моль [65], а у полимера с концевыми триметилсилоксигруппами — 126 кДж/моль [60].

Термоокислительная стабильность силоксановых полимеров с различными заместителями уменьшается в ряду [62, 69]:



По данным ДТА, температура начала термоокисления арилсодержащих сополимеров наиболее быстро возрастает при увеличении содержания арильных групп от 0,5 до 5—10% (мол.) [70]. Введение в полимер 3,3,3-трифторпропильных групп снижает термоокислительную стабильность. По данным ИГА, температура начала термодеструкции полиметил(3,3,3-трифторпропил)силоксана на воздухе на 80 °С ниже, чем в вакууме [71]. Замещение 50% атомов кислорода в основной цепи ПДМС ариленовыми группами повышает температуру начала окисления, по данным ДТА, на 40—60 °С и снижает скорость отщепления метильных групп

при 275°C в кислороде в 3—5 раз [63]. Предполагают, что ингибирование термоокисления силоксановых каучуков арильными и ариленовыми группами объясняется взаимодействием с ними свободных радикалов, ведущих кинетическую цепь (образованием π -комплексов или присоединением), вследствие чего возникают менее активные радикалы, гибнущие в результате рекомбинации [63, 70].

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИН И КОМПАУНДОВ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Силоксановые каучуки применяются непосредственно, без вулканизации, в очень небольшом объеме в качестве неподвижных фаз для газожидкостной хроматографии и компонентов некоторых смазок, косметических и пеногасящих составов. В основном же высокомолекулярные каучуки используются для приготовления резиновых смесей, а жидкие каучуки — компаундов и герметиков, перерабатываемых затем в изделия. Исключение составляют эластичные силоксановые блоксополимеры с высокоплавкими блоками.

Применение ненаполненных силоксановых вулканизатов также очень ограничено ввиду их крайне низких прочностей. В состав большинства резиновых смесей и компаундов входят наполнители, наиболее активные из которых повышают прочность вулканизатов в 20—40 раз. Кроме них, в композиции вводят вулканизирующие агенты и термостабилизирующие добавки, иногда — пигменты, порообразователи (для получения пенорезин) и другие ингредиенты. Преждевременное структурирование резиновых смесей высокоактивным наполнителем предотвращают с помощью антиструктурирующих добавок. В зависимости от назначения композиций их составы варьируются в широких пределах. Конкретные рецептуры изготовителями, как правило, не публикуются.

Максимальное увеличение прочности резин обеспечивает высокодисперсная двуокись кремния с удельной поверхностью $(175 \div 380) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ и диаметром частиц 5—40 нм (аэросил и другие марки), меньшее — двуокись кремния с удельной поверхностью $(30 \div 150) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ (белые сажи У-333 и БС-150), двуокись титана, карбонат кальция, каолин. К ним иногда добавляют малоусиливающие наполнители: диатомиты, кварцевую муку, окись цинка. В качестве термостабилизаторов используют окислы и другие соединения переходных металлов, чаще всего — окись железа, а также печную сажу ПМ-70. Вводя дифенилсиландиол, метилфенилдиметоксисилан или полидиметилсилоксандиолы с 8% (масс.) ОН-групп и более, получают резиновые смеси, хранящиеся без структурирования от 2 до 12 мес. [3].

В качестве вулканизирующих агентов в состав большинства силоксановых резиновых смесей входят органические перекиси. Распадаясь при нагревании после придания формы изделию, они инициируют радикальную цепную реакцию сшивания цепей с участием винильных и метильных групп каучука. В зависимости

проводят при температуре от 115 до 170 °C в течение 5—30 мин под давлением 2,5—7,0 МПа в формах или без давления в среде горячего воздуха или пара. Иногда для вулканизации каучуков с винильными группами используют реакцию гидросилилирования, вводя в резиновую смесь кремнийгидридные добавки и соединения платины (или другие катализаторы). Применяется также радиационная вулканизация без введения в резиновую смесь вулканизирующих агентов. Для улучшения свойств и увеличения долговечности изделий их обычно термостатируют после вулканизации в камерах с циркуляцией воздуха при температурах, несколько превышающих температуру эксплуатации [3, 72].

Компаунды и герметики на основе силоксановых жидких каучуков вулканизируются при комнатной или более низкой температуре, реже при 50—70 °C, за счет конденсации концевых ОН-групп полимера между собой [реакция (4)] и с введенными в композицию полифункциональными структурирующими агентами, например метилтриацетоксисиланом, этилсиликатом [реакция (3)]. Вулканизацию однокомпонентных композиций холодного отверждения, хранящихся в герметичной таре, катализируют слабые кислоты или слабые основания, образующиеся в результате гидролиза структурирующего агента при контакте смеси с влагой воздуха. В двухкомпонентные композиции, смешиваемые непосредственно перед применением, входят катализаторы вулканизации, ассортимент которых весьма широк. Чаще всего используются оловоорганические соединения. Известны также композиции, отверждаемые при 20—70 °C за счет реакции гидросилилирования и содержащие в своем составе алкенил и гидридсилоксаны и платиновый катализатор [3, 72].

Силоксановые резиновые смеси перерабатывают методами простого или литьевого прессования, литьем под давлением на литьевых машинах для получения формованных изделий, шприцеванием для получения профильных изделий и кабельной изоляции, вальцеванием и каландрованием для изготовления листов из компактной или вспененной резины, покрытий на текстиле, синтетических тканях и стеклотканях, полимерных пленках и т. д. Композиции холодного отверждения используются для заливки, пропитки, нанесения покрытий и промазывания; при этом не требуется специального оборудования.

По комплексу свойств силоксановые вулканизаты существенно отличаются от всех других резин, а по отдельным из них значительно превосходят вулканизаты на основе большинства органических каучуков. Для них характерны: 1) более высокая термическая стабильность на воздухе и в вакууме; 2) лучшая морозостойкость; 3) повышенная стойкость к озону и к атмосферным воздействиям; 4) лучшие физико-механические свойства при высоких температурах; 5) значительно более высокая и селективная газо- и паропроницаемость; 6) более высокая стойкость к коронному разряду; 7) прекрасные диэлектрические характеристики,

в том числе при высоких частотах, сохраняющиеся в широком интервале температур и при влажности до 100%; 8) повышенная гидрофобность и стойкость к действию воды и водяного пара (при атмосферном давлении); 9) биологическая инертность и стойкость к действию плесени, грибов и бактерий. Важнейшим их преимуществом является возможность длительной эксплуатации в очень широком интервале температур от $-50 \div -55^\circ\text{C}$ до $250 \div 260^\circ\text{C}$, а морозостойких композиций от $-80 \div -90^\circ\text{C}$ до $250 \div 270^\circ\text{C}$. Силоксановые вулканизаты выдерживают кратковременный нагрев до $300-330^\circ\text{C}$.

В зависимости от назначения композиции и ее состава, прежде всего от типа полисилоксана, содержания и типа наполнителя, свойства вулканизатов изменяются в довольно широких пределах.

Ниже приведены свойства силоксановых вулканизатов:

	Вулканизаты горячего отверждения	Вулканизаты холодного отверждения
Плотность, кг/м^3	1100—1600	1000—3000
Температурный коэффициент в интервале $0-100, ^\circ\text{C}^{-1}$		
объемного расширения	5,9—7,9	5,9—7,9
линейного расширения	1,9—2,6	1,9—2,6
Удельная теплоемкость, $\text{кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}$	1,26—1,46	1,26—1,46
Теплопроводность *, $\text{кВт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$	1,58—2,16	1,66—2,18
Сопротивление разрыву, МПа		
без наполнителя	0,2—0,8	0,1—0,5
с малоактивным наполнителем	4,0—6,0	1,0—2,5
с высокоактивным наполнителем	6,0—11,0	3,0—4,5
Относительное удлинение, %		
мягкие вулканизаты	250—600	200—400
твердые вулканизаты	120—250	100—200
Остаточная деформация сжатия после выдержки в течение 24 ч, %		
при 100°C	7—15	—
при 150°C	8—40	—
при 200°C	15—70	—
при 250°C	40—80	—
Эластичность по отскоку, %	25—50	—
Твердость по Шору А	35—80	30—60
Сопротивление раздиру, кН/м		
обычные вулканизаты	5—30	—
высокопрочные вулканизаты	40—50	—
Диэлектрическая проницаемость		
при 20°C	2,5—3,6	2,5—3,6
при 200°C	5,0—7,5	5,0—7,5

* Теплопроводность у органических резин в 2 раза ниже.

Тангенс угла диэлектрических потерь

при 20 °С

при 200 °С

Удельное электрическое сопротивление

объемное, Ом · см

поверхностное (при относительной влажности до 100%), Ом

Электрическая прочность, МВ/м

при 20 °С

при 250 °С

Вулканизаты
горячего
отверждения

Вулканизаты
холодного
отверждения

$$\begin{array}{l} 4 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-2} \\ 10^{-3} \div 10^{-2} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2} \\ 10^{-3} \div 10^{-2} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 8 \cdot 10^{13} \div 2 \cdot 10^{15} \\ 10^{12} \div 10^{13} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 10^{14} \div 10^{15} \\ 10^{12} \div 10^{13} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 18-24 \\ 12-18 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 13-20 \\ - \end{array}$$

Термическая стабильность на воздухе у силоксановых вулканизатов значительно выше, чем у органических резин. Старение первых (рис. 1) [72] идет при 200—300 °С со скоростью, характерной для вторых при 100—150 °С. После 4—6 недель старения при 125 °С органические резины уступают силоксановым по сопротивлению разрыву при этой температуре. В течение первых 2 недель старения при 210 °С механические свойства силоксановых резин изменяются в допустимых пределах, а затем остаются постоянными в течение 8 недель [20, с. 48—54]. Повышенной термической стабильностью при свободном старении отличаются вулканизаты гетеросилоксанов [3, с. 156] и особенно карборансилоксанов [16]. У последних сопротивление разрыву равно 1,8 МПа и относительное удлинение 87% после 24 ч старения при 427 °С. При старении в напряженном состоянии преимущества силоксановых резин перед органическими проявляются уже при 100 °С в меньших величинах остаточной деформации сжатия (рис. 2) [72]. По данным [62], силоксановые резины служат при

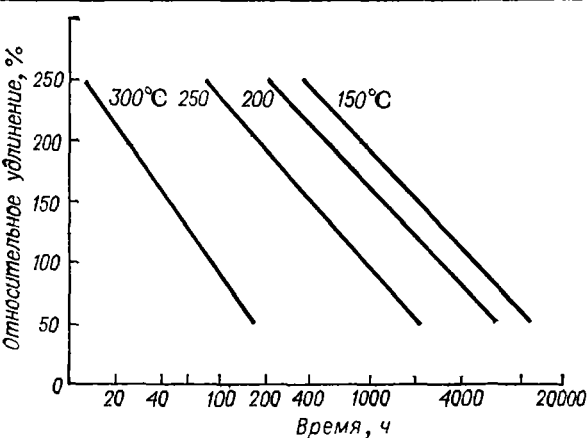


Рис. 1

Зависимость относительного удлинения силиконовых резин от температуры и времени старения.

120 °С 10—20 лет, при 150 °С 15 000 ч, при 200 °С 7500 ч, при 260 °С 2000 ч, при 315 °С от 1 до 300 ч и при 370 °С 15—30 мин.

Термическая стабильность в вакууме иллюстрируется малыми потерями массы силиконовой резиной за 7 сут при остаточном давлении 1,33 мПа: при 100 °С 1%, при 205 °С 1,8% [72, с. 146]. В условиях напряженного старения в вакууме особенно устойчивы вулканизаты полисилкарбораниленсилоксана дексил 201: у наполненного время падения напряжения на 50% при 350 °С составляет около 15 ч, у ненаполненного больше 2 сут (при 450 °С около 5 ч) [73].

Термическая стабильность в закрытой системе у силиконовых вулканизатов значительно ниже, чем на воздухе или в вакууме. Срок их службы в этих условиях неограничен лишь при 120 °С. Уже при 150 °С он сокращается до 2—3 мес, так как без доступа воздуха и без удаления паров воды, сорбированной наполнителем, происходит деструкция полисилоксана, приводящая к потере резиной прочности, твердости и эластичности и к повышению остаточной деформации [72, с. 131]. Эта особенность должна учитываться при конструировании уплотняющих узлов или толстостенных изделий из силиконовых резин.

Морозостойкость вулканизатов определяется температурами стеклования и кристаллизации полимера, связь которых с его структурой кратко рассматривалась выше (стр. 484). Наиболее морозостойки (сохраняют эластичность до $-80 \div -90$ °С) резины на основе СКТФВ-803, СКТЭ и вулканизаты других полидиметилсилоксанов с 8—10% (мол.) статистически распределен-

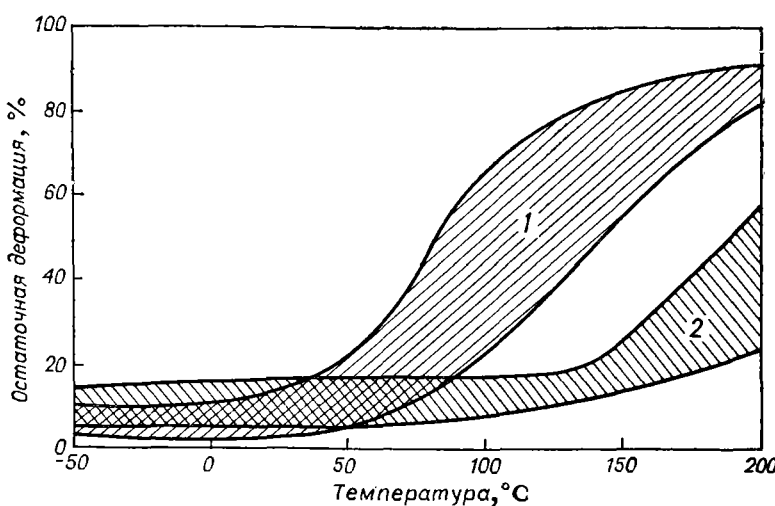


Рис. 2

Зависимость остаточной деформации сжатия от температуры органических (1) и силиконовых (2) резин.

ных модифицирующих звеньев. Менее морозостойки резины на основе каучуков СКТ, СКТВ, СКТВ-1 и фторсилоксанов СКТФТ, еще менее — карборансилоксановые резины [3, с. 148—152; 72, с. 131].

Механические свойства силоксановых вулканизатов при 20 °С ниже, чем у органических резин. Однако их твердость и эластичность почти постоянны в широком интервале температур, а сопротивление разрыву при повышении температуры изменяется сравнительно мало и при 200—250 °С оказывается выше, чем у других резин, кроме фторуглеродных. Механические свойства хорошо сохраняются при тепловом старении [20, с. 48—54; 72, с. 133—136].

Диэлектрические свойства силоксановых вулканизатов очень высоки и мало изменяются при повышении частоты до 10^6 Гц и даже до 10^{10} Гц, а также при повышении температуры и в условиях теплового старения (при 250 °С — за 10 000 ч). Они сохраняются также длительно в воде. Так, за три недели пребывания резины в воде при 20 ± 5 °С удельное объемное сопротивление снижается лишь до $10^{12} \div 10^{13}$ Ом·см. Изоляция из силоксановой резины при однократном пробое или действии открытого огня образует, в отличие от органической резины, непроводящую золу (SiO_2), способную некоторое время предотвращать падение напряжения в сети. Введением проводящих наполнителей (газовой сажи или металлических порошков) можно получить силоксановые резины с низким электрическим сопротивлением (до 3—5 Ом·см) [72, с. 137—139].

Короностойкость силоксановой резины близка к короностойкости слюды. На изоляции из нее не обнаруживается следов коронной эрозии после выдерживания провода диаметром 1,2 мм под напряжением 10 кВ в течение 100 ч при 260 °С, тогда как изоляция из органической резины разрушается за несколько минут при комнатной температуре [72, с. 139].

Стойкость к атмосферным воздействиям, в том числе в условиях влажных тропиков, у силоксановых резин очень высока: за 5 лет экспозиции изменения сопротивления разрыву составили от 14 до 54% от начального, относительного удлинения от 14 до 50%, твердости по Шору от 5 до 9 ед. Эти резины устойчивы также к действию почвенных вод, содержащих соли, кислоты и основания [72, с. 143].

Озоностойкость силоксановых вулканизатов характеризуется отсутствием изменений их механических свойств после 100-часовой экспозиции при 30—70 °С и концентрации озона 0,1% (об.) как в статических, так и в динамических условиях. Органическая резина, даже содержащая антиозонанты, растрескивается в течение 1 ч уже при концентрации озона 0,0001% (об.) [72, с. 143].

Стойкость к радиации максимальна у ариленсилоксановых вулканизатов: относительное удлинение 50% сохраняется после дозы $8 \cdot 10^6$ Дж/кг (выше чем у всех органических резин).

У фенилсилоксановых вулканизатов она ниже порядка (такая же, как и у резин из натурального каучука), у метилвинилсилоксановых на 2 порядка, как у бутадиен-стирольных резин (но на порядок выше, чем у полиуретановых, акрилатных и фторуглеродных) [3, с. 158; 72, с. 144].

Стойкость к набуханию в жидкостях зависит от типа полисилоксана и от содержания наполнителя. Обычные силоксановые вулканизаты, как правило, сильно набухают в неполярных жидкостях и слабо в полярных, а бензомаслостойкие (фтор- и нитрилсилоксановые)—наоборот [3, с. 154—156; 33; 72, с. 176]. Меньше набухают твердые (более наполненные) вулканизаты. Набухание увеличивается с повышением температуры и сопровождается ухудшением механических показателей, не всегда обратимым, так как некоторые жидкости разрушают сетку вулканизата. Примерами жидкостей, в которых обычные вулканизаты набухают на 100—275%, а бензомаслостойкие на 5—30%, являются CCl_4 , хлороформ, толуол, ксилол, циклогексан, фреон-114, керосин, силиконовые масла. В ацетоне, наоборот, первые набухают на 15—25%, вторые на 150—200%. Фторсилоксановые резины разрушаются фреоном-22 и этаноламином. Оба типа вулканизатов стойки к водным растворам солей, кислот и оснований, слабо (на 5—25%) набухают в спиртах, ацетонитриле, ледяной уксусной кислоте, средне (на 40—50%) в дихлорэтане и дибутилфталате, сильно (больше 150%) в бутилацетате.

Газопроницаемость силоксановых каучуков и вулканизатов в 10—30 раз выше, чем у наиболее газопроницаемых каучуков и резин других типов и в 250—1000 раз выше, чем у менее газопроницаемых пленочных материалов (табл. 3) [72, с. 145; 74].

ПДМС отличается хорошей селективностью по газопроницаемости: ее величины для N_2 , O_2 , CO_2 , и H_2O (паров) относятся как 1:2,8,5:120. Газопроницаемость несколько уменьшается при замещении в ПДМС метильных групп полярными или стерически емкими группами, а также при введении наполнителя. У силоксановых блоксополимеров она тем ниже, чем выше массовое содержание жесткого блока.

Таблица 3

Газопроницаемость полимерных пленок $P \cdot 10^{16}$, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$

Полимер	N_2			O_2			CO_2
	20 °C	60 °C	80 °C	20 °C	60 °C	80 °C	20 °C
Полидиметилсилоксан	19,2	28,6	36,7	38,8	96,9	153	167,3
Натуральный каучук	0,51	1,8	3,37	1,43	16,3	21,4	8,36
Хлоропеновый каучук	0,07	0,46	0,82	0,24	5,7	7,2	1,53—2,14
Бутилкаучук	0,027	0,15	0,36	0,099	1,3	2,96	0,398
Полиэтилен низкого давления	0,013	—	—	0,03—0,05	—	—	0,29—0,43

Обычные силиконовые вулканизаты отличаются антиадгезионными свойствами по отношению ко многим материалам даже при повышенной температуре. Вводя в композицию борсиликоновый полимер в количестве, обеспечивающем отношение $B:Si = (1:100) \div (1:200)$, получают вулканизаты, обладающие высокой адгезией к металлам и другим материалам и самослипаемостью.

Силоксановым вулканизатам можно придать любой цвет, вводя в композицию соответствующие пигменты. Черный цвет имеют токопроводящие силиконовые резины, наполненные газовой сажей. Выпускаются и прозрачные вулканизаты как разных цветов, так и бесцветные (с опаловым оттенком).

Силоксановые блоксополимеры с жесткими блоками (поликарбонатными, полисульфоновыми, полиарилатными, полисилариленилсиликоновыми и др.) отличаются от других силиконовых эластомеров высокими механическими свойствами в ненаполненном невулканизованном состоянии (сопротивление разрыву 5—20 МПа, относительное удлинение 150—1000%), которые сохраняются до температуры размягчения жесткого блока [24, 25]. По морозостойкости они не отличаются от обычных силиконовых вулканизатов, если длина гибкого блока достаточно велика, а по термической стабильности на воздухе уступают наполненным вулканизатам, но превосходят ненаполненные. Их перерабатывают либо формованием при температурах выше температуры размягчения жесткого блока, либо из растворов как пленко- и волокнообразующие материалы.

Области применения силиконовых эластомеров, благодаря уникальному комплексу их свойств, чрезвычайно разнообразны и число их непрерывно увеличивается.

Их высокие диэлектрические характеристики в широком диапазоне частот и температур в сочетании с морозо-, термо- и влагостойкостью широко используются в электротехнике, радиоэлектронике, кабельной промышленности. Силоксановая изоляция проводов и кабелей температурного класса Н может эксплуатироваться 40 лет при 150 °С, 10 лет при 180 °С, 2 года при 200 °С или 1 год при 220 °С. Ее применение позволяет либо вдвое увеличить силу тока, либо значительно уменьшить сечение и массу проводника и всего кабеля. Замена изоляции из органических резин силиконовой в электродвигателях обеспечивает 10-кратное увеличение срока их службы или повышение мощности на 30—40% без изменения габаритов и массы. Силоксановая изоляция незаменима в высоковольтных и высокочастотных проводах и кабелях. Для изоляции вводов и различных узлов электрических машин применяется термоморозостойкая самослипающаяся изоляционная лента из борсиликоновой резины. Из силиконовых резин изготавливают также штепсельные разъемы, изоляционные трубки, прокладки и уплотнения для электрических машин и бытовых и промышленных нагревательных приборов, оболочки нагревательных элементов с наружной температурой до 180 °С и т. д.

Проводящие силиконовые резины используются для изготовления обогреваемых стеклоочистителей, нагревательных лент для обогрева трубопроводов в пищевой, фармацевтической и химической промышленности, размораживания двигателей самолетов и автомашин в условиях Крайнего Севера и Антарктиды.

Силоксановые герметики и компаунды применяются для герметизации штепсельных разъемов, электрических машин, электронных схем и приборов с целью их защиты от пыли, вибрации, атмосферных и иных воздействий. Заливка ими электродвигателей и трансформаторов обеспечивает длительную эксплуатацию последних в жестких условиях, в том числе под водой. Заливка электронных схем прозрачными компаундами обеспечивает, кроме того, контроль за их состоянием и возможность ремонта.

Благодаря морозо-, термо- и озоностойкости и другим ценным свойствам силиконовые резины широко применяются в авиастроении для уплотнения дверей, иллюминаторов кабин, грузовых люков скоростных самолетов, изготовления амортизаторов, кожухов выключателей, трубопроводов горячего воздуха, а также для изоляции проводов. Бензомаслостойкие силиконовые резины и герметики используются для уплотнения топливных баков и изготовления уплотнительных деталей топливо- и маслопроводов и гидросистем. Из силиконовых резин изготавливаются также кислородные маски и трубки для питания летчиков в полете. Аналогичные применения находят силиконовые вулканизаты в космонавтике, где силиконовые компаунды используются и как компоненты теплозащитных оболочек ракет и космических кораблей.

Расширяется применение силиконовых вулканизатов в автомобильной промышленности, где они используются для изготовления бензомасломорозостойких прокладок и уплотнений, колпачков свечей зажигания, шлангов системы отопления и других целей; в машиностроении — для изготовления уплотняющих деталей, демпфирующих прокладок из силиконовой пенорезины. Валки, покрытые силиконовыми резинами, используют для нанесения горячих расплавов пластмасс и легкоплавких сплавов на различные подложки, формы из силиконовых компаундов применяются для отливки изделий из пластмасс и сплавов, а транспортные ленты из силиконовых резин используются для передвижения горячих изделий после отливки или обжига, а также для транспортирования клейких материалов.

В крупнопанельном домостроении для уплотнения швов между панелями и оконных переплетов широко используют силиконовые композиции холодного отверждения, которые легко наносятся из туб и пистолетов в любую погоду и при любой температуре и обеспечивают долговечность уплотнения. Применение электропроводки с изоляцией из силиконовой резины в жилищном строительстве позволяет создать резерв для повышения нагрузки сети в будущем, а замена ею в старых домах проводов с изоляцией из органической резины обеспечивает увеличение потребляемой мощности без крупных затрат.

Благодаря физиологической инертности и легкой стерилизуемости силоксановые вулканизаты нашли разнообразное применение в фармацевтической, пищевой и медицинской промышленности. Из них изготавливают различные пробки, уплотняющие прокладки, пленки и другие изделия, находящиеся в контакте с пищевыми продуктами, лекарствами, питьевой водой; детские соски и другие предметы санитарии и гигиены, зонды, катетеры, прозрачные трубки для переливания крови и т. д. Силоксановые композиции холодного отверждения используют в пластической хирургии, а также для получения оттисков при протезировании зубов. Легкая вживляемость силоксановых резин в организм позволяет изготавливать из них сердечные клапаны, искусственные сосуды, дренажные трубки и т. д.

Благодаря высокой и селективной газопроницаемости пленки из силоксановых резин на тканевой подложке или из эластичных силоксановых блоксополимеров с жесткими блоками применяют все шире в медицине (оксигенаторы крови), в космической технике. Они используются в установках промышленного разделения газов, для изготовления «искусственных жабер», обеспечивающих дыхание под водой за счет растворенного в ней кислорода. Применение таких пленок в виде окошек в контейнерах для хранения овощей и фруктов позволяет предохранять эти продукты от гниения и порчи в течение длительного времени.

Здесь были рассмотрены лишь важнейшие из известных областей применения силоксановых эластомеров, внедрение которых в различные отрасли народного хозяйства обеспечивает, несмотря на их относительно высокую стоимость, значительный экономический эффект и будет, несомненно, расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей. М., Изд. ИНХС АН СССР, 1961. 48 с.
2. Eaborn C. Organosilicon compounds. London, Butterworths, 1960. 530 с.
3. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Под ред. В. О. Рейхсфельда, Л., «Химия», 1973. 176 с.
4. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Фролов В. Н. и др. ХГС, 1968, № 1, с. 30—36.
5. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Тимофеева Н. П. и др. Высокомолекуляр. соед., 1971, т. А13, № 1, с. 183—189.
6. Engelhardt G. J. Organomet. Chem., 1968, v. 11, № 2, p. 243—252.
7. Коган Э. В. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1964. 16 с.
8. Morton M., Deisz M. A., Bostick E. E. J. Polym. Sci., 1964, Ser. A, v. 2, № 2, p. 513—522.
9. Kucera M. Coll. Czech. Chem. Comm., 1960, v. 25, № 2, p. 513—522.
10. Lee C. L., Johansson O. K. J. Polym. Sci., Ser. A-1, 1966, v. 4, № 12, p. 3013—3026.
11. Ostrozyński R. L. Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1967, v. 8, № 1, p. 474—480.
12. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Федосеева Н. Н. ДАН СССР, 1970, т. 190, № 3, с. 647—650.
13. Kendrick T. C. J. Chem. Soc., 1965, № 3, p. 2027—2035.
14. Новиков С. Н., Каган Е. Г., Праведников А. Н. ЖОХ, 1968, т. 38, № 2, с. 402—407.

15. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Клебанский А. Л. и др. Высокомол. соедин., 1969, т. Б11, № 11, с. 854—856.
16. Schroeder H. Rubb. Age, 1969, v. 101, № 2, p. 58—74.
17. Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Свойства кислородсодержащих соединений кремния. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 108 с.
18. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А. и др. Синтез кремнийорганических мономеров. М., Изд. АН СССР, 1961. 551 с.
19. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., «Химия», 1973. 400 с.
20. Милс Р. Н., Льюис Ф. М. Силиконы. Пер. с англ. В. И. Пахомова. М., «Химия», 1964. 255 с.
21. Грубер В. Н., Панченко Б. И. В кн.: Кремнийорганические соединения (Труды совещания). М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. 3, с. 31—34.
22. Грубер В. Н., Клебанский А. Л., Круглова Г. А. и др. «Каучук и резина», 1972, № 1, с. 6.
23. Долгоплоск С. Б., Каган Е. Н., Скоморовская А. Д. Высокомол. соедин., 1969, т. Б11, № 9, с. 635—636.
24. Merker R. L., Scott M. J., Haberland G. G. J. Polym. Sci., Ser. A, 1964, v. 2, № 1, p. 31—44.
25. Noshay A., Matzner M., Williams T. C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 1973, v. 12, № 4, p. 268—278.
26. Милешкевич В. П., Николаев Г. А., Евдокимов В. Ф. и др. ЖОХ, 1971, т. 41, № 3, с. 634—638.
27. Курпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л., «Химия», 1970. 528 с.
28. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Дмоховская Е. Б. ХГС, 1967, № 5, с. 951—953.
29. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Федосеева Н. Н. Высокомол. соедин., 1970, т. А12, № 7, с. 1585—1592.
30. Каган Е. Г., Южелевский Ю. А., Фролов В. Н. и др. ХГС, 1968, № 4, с. 635—638.
31. Карлин А. В., Митрофанов Л. А. Хим. пром., 1963, № 3, с. 166—170.
32. Южелевский Ю. А., Коган Э. В., Клебанский А. Л. и др. ЖОХ, 1964, т. 34, № 6, с. 1780—1782.
33. Pierce O. R., Holbrook G. W., Johansson O. K. e. a. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, № 9, p. 783—792.
34. Клебанский А. Л., Южелевский Ю. А., Коган Э. В. и др. ЖОХ, 1962, т. 32, № 1, с. 323—324.
35. Авт. свид. СССР 287940, 1970; РЖХим, 1971, т. 17, реф. Н243.
36. Каган Е. Г., Южелевский Ю. А., Клебанский А. Л. и др. ХГС, 1967, № 5, с. 819—822.
37. Тимофеева Н. П., Южелевский Ю. А., Юдина И. П. и др. ЖОХ, 1969, т. 39, № 11, с. 2506—2510.
38. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Каган Е. Г. и др. ЖОХ, 1972, т. 42, № 9, с. 2006—2010.
39. Южелевский Ю. А., Соколов В. В., Тагиева Л. В. и др. Высокомол. соедин., 1971, т. Б13, № 2, с. 95—98.
40. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Коган Э. В. и др. Высокомол. соедин., 1969, т. А11, № 7, с. 1539—1543.
41. Grubb W. T., Osthoff R. C. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 6, p. 1405—1411.
42. Кучера М., Елинек М. Coll. Czech. Chem. Comm., 1960, т. 25, № 2, с. 536—546.
43. Лайта Э., Елинек М. Высокомол. соедин., 1962, т. 4, № 11, с. 1739—1745.
44. Южелевский Ю. А., Ганицкий А. Б., Коган Э. В. и др. ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2862—2865.
45. Борисов С. Н., Курлова Т. В., Южелевский Ю. А. и др. Высокомол. соедин., 1970, т. Б12, № 5, с. 332—334.
46. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Чернышев Е. А. и др. Высокомол. соедин., 1973, т. Б15, № 11, с. 827—828.

47. Южелевский Ю. А., Дмоховская Е. Б., Клебанский А. Л. и др. Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 2, с. 432—437.
48. Южелевский Ю. А., Пчелинцев В. В., Каган Е. Г., Высокомол. соед., 1973, т. А15, № 7, с. 1602—1605.
49. Южелевский Ю. А., Шапатын А. С., Кауфман Б. Л. и др. Высокомол. соед., 1971, т. Б13, № 12, с. 904—907.
50. Пчелинцев В. В., Каган Е. Г., Южелевский Ю. А. ЖОХ, 1973, т. 46, № 8, с. 1842—1843.
51. Пчелинцев В. В., Южелевский Ю. А., Каган Е. Г. ЖОХ, 1973, т. 43, № 5, с. 1200.
52. Давыдов В. П., Лебедева З. С. Высокомол. соед., 1968, Б10, № 6, с. 401—404.
53. Каган Е. Г., Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н. и др. Высокомол. соед., 1971, т. Б13, № 11, с. 798—800.
54. Андрианов К. А., Папков В. С., Слонимский Г. Л. и др. Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 9, с. 2030—2042.
55. Англ. пат. 1217335, 1970; РЖХим; 1971, т. 16, реф. С432П.
56. Борисов С. Н. «Каучук и резина», 1966, № 7, с. 3—8.
57. Roller M. B., Gillham J. K. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, № 7, p. 2141—2172.
58. Александрова Ю. А., Никитина Т. С., Празедников А. Н. Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 5, с. 1078—1084.
59. Родэ В. В., Верхотин М. А., Рафиков С. Р. Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 7, с. 1529—1538.
60. Thomas T. H., Kendrick T. C. J. Polym. Sci., Ser. A-2, 1969, v. 7, № 3, p. 537—549.
61. Thomas T. H., Kendrick T. C. J. Polym. Sci., Ser. A-2, 1970, v. 8, № 10, p. 1823—1830.
62. Polmanteer K. E. J. Elastoplastics, 1970, v. 2, № 1, p. 165—194.
63. Голдовский Е. А., Кузьминский А. С., Горохова Т. Е. и др. В кн.: Кремний-органические соединения (Труды совещания). М., НИИТЭХИМ, 1966, вып. 4, с. 18—21.
64. Никитина Т. С., Ходжемирова Л. К., Александрова Ю. А. и др. Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 12, с. 2783—2794.
65. Osthoff R. C., Bueche A. M., Grubb W. T. J. Appl. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 18, p. 4659—4663.
66. Голдовский Е. А. Автореф. канд. дисс. М., НИФХИ им. Карпова, 1962. 18 с.
67. Кузьминский А. С., Голдовский Е. А. Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 7, с. 1054—1061.
68. Сиднев А. И., Кабанов Б. К., Зайцев В. А. и др. Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 11, с. 2526—2531.
69. Андрианов К. А., Гридунов И. Т., Хананашвили Л. М. «Каучук и резина», 1968, № 11, с. 19—21.
70. Голодовский Е. А., Коротких Л. А., Кузьминский А. С. и др. Высокомол. соед., 1973, т. Б15, № 8, с. 571—573.
71. Cox J. M., Wright B. A., Wright W. W. J. Appl. Polym. Sci., 1961, v. 8, № 6, p. 2951—2964.
72. Шетц М., Силиконовый каучук. Л., «Химия», 1975. 192 с.
73. Shaw M. T., Tobolsky A. V. Polym. Eng. a. Sci., 1970, v. 10, № 4, p. 225—227.
74. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974, с. 66—68.

Для развития современной техники требуются эластичные полимерные материалы, изделия из которых могут длительное время эксплуатироваться при 250—350°C и выше, сохраняя при этом свою форму и эластичность. Кроме устойчивости к термической деструкции, эти материалы должны отличаться малыми значениями остаточных деформаций сжатия при высоких температурах. Обычные углеводородные эластомеры не удовлетворяют этим требованиям.

Для получения эластомера, устойчивого к термоокислению, из полимерной цепи необходимо исключить, по возможности, алифатические углеводородные звенья, а для того чтобы материал сохранял эластичность в широком интервале температур, полимерную цепь следует строить из фрагментов, обеспечивающих наиболее свободное вращение вокруг связей в цепи и одновременно не вызывающих увеличения межмолекулярного взаимодействия. Это может быть достигнуто двумя путями. Один из путей — построение полимерной цепи из атомов неорганических элементов, не склонной к распаду по радикальному механизму. Наиболее известным примером такой цепи является силоксановая цепь.

Известен и другой путь получения устойчивых к термоокислению эластомеров: атомы водорода в алифатической углеводородной цепи, с отрыва которых начинается цепной процесс термоокисления, могут быть заменены на атомы фтора. Высокая термическая и химическая стабильность полифторированных органических соединений определяется как особенностями углерод-углеродных связей в них, так и характером связей между атомами углерода и фтора.

Благодаря малому ковалентному радиусу атома фтора полная замена атомов водорода на фтор в молекуле парафинового углеводорода (в отличие от замены их на хлор или бром) не приводит к растягиванию и ослаблению углерод-углеродных связей вследствие появления пространственных затруднений. Наоборот, эти связи как бы прикрываются, экранируются со всех сторон атомами фтора, делаясь недоступными для атак различных реагентов. Именно это позволило Саймонсу дать образное определение фторуглеродам — «вещества с алмазным сердцем и в шкуре носорога». Следует, правда, отметить, что замещение атомов водорода в молекуле парафина на фтор приводит к заметному увеличению потенциального барьера вращения (6 кДж/моль) вокруг простой углерод-углеродной связи [1, с. 15; 2]:

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	8,19
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	11,76
$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	15,54
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	16,80

Связь между углеродом и фтором хотя и полярна, но мало поляризуема. Более того, по мере накопления атомов фтора в молекуле ее полярность уменьшается. Одновременно уменьшается длина связи C—F и увеличивается ее энергия [3—5]. Энергия связи C—F весьма велика (498 кДж/моль), и эта связь не рвется по гомолитическому механизму, не расщепляется кислородом при высокой температуре [6]. Единственным источником радикалов, инициирующих цепной деструктивный распад перфторированных углеводородов, является термический разрыв углерод-углеродной связи

ПОЛУЧЕНИЕ, ВУЛКАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ФТОРКАУЧУКОВ

Один из наиболее термостойких фторированных полимеров, известных в настоящее время, — это политетрафторэтилен ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n, который устойчив к действию кислорода до сравнительно высоких температур. Например, при 300°C и выше он может быть использован в контакте с кислородом. Однако из-за высокого потенциального барьера вращения вокруг связей C—C и регулярного строения полимерной цепи этот полимер, молекулы которого представляют собой закрученные спирали с 16-ю атомами углерода в витке, является высокоплавким кристаллическим материалом и размягчается лишь при температурах, близких к температуре разложения [7].

Для получения эластомеров на основе фторированных углеводородов необходимо нарушить регулярность строения полимерной цепи, чтобы исключить или сильно уменьшить кристалличность. Нужно также ввести в цепь «шарнирные» группировки, обеспечивающие большую свободу вращения сегментов, чтобы уменьшить жесткость молекулы.

С целью уменьшения кристалличности политетрафторэтилена были проведены работы по сополимеризации тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. Однако в отличие от этилен-пропиленового каучука его перфторированный аналог оказался пластичным материалом, хотя и способным в отличие от политетрафторэтилена переходить при нагревании в вязкотекучее состояние. Одной из причин этого является трудность получения сополимера, содержащего в цепи большие количества звеньев гексафторпропилена, достаточные для нарушения упорядоченности кристаллической структуры. Это объясняется тем, что по скорости полимеризации тетрафторэтилен в гораздо большей степени превосходит гексафторпропилен, чем этилен превосходит пропилен.

Кроме того, значительные межмолекулярные взаимодействия в перфторированном аналоге этилен-пропиленового каучука делают фторированный сополимер жестким пластиком. Рентгеноструктурный анализ сополимера, содержащего 10% гексафторпропилена, показал, что при этом не нарушается кристаллическая структура и сополимер не приобретает пласто-эластических свойств. Высокая температура стеклования полигексафторпропилена

(165°C) предопределяет плохие низкотемпературные свойства высокофторированного полимера, содержащего гексафторпропилен [8].

Первые успешные попытки получения высокофторированных каучуков были сделаны путем синтеза сополимеров винилиденфторида [9]. В образующемся сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом или трифторхлорэтиленом метиленовые группы играют роль «шарниров», придающих гибкость полимерной цепи, а большой объем атома хлора или трифторметильной группы препятствует кристаллизации.

Сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом были описаны в 1955 г. Это были первые фторэластомеры, производимые в промышленном масштабе. В настоящее время они выпускаются в США под названием кель-Ф3700, 5500 (фирма «Минесота Майнинг энд Маньюфекчеринг» — МММ) и в СССР под названием СКФ-32. Соотношение винилиденфторида и трифторхлорэтилена варьируют от 1:1 до 3:7.

Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом был описан в 1956 г. Соотношение звеньев в эластомере близко к 7:3. Фторэластомеры на основе сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена выпускаются в США под названием вайтон А, АНV, А-35, Е-60, Е-60с (фирма «Дюпон») и флюорел 2140, 2141, 2143, 2146, 2160, 2170 (фирма МММ), в СССР под названием СКФ-26.

Несколько позже были описаны тройные сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом и тетрафторэтиленом, выпускаемые в США под названием вайтон В, В-50 и в Японии под названием дайел-501. В Италии после 1960 г. начался выпуск сополимеров винилиденфторида с 1-гидропентафторпропиленом и их тройного сополимера с тетрафторэтиленом под названием технофлон SL, Т (фирма «Монтэдисон»).

В дальнейшем, описывая общие свойства фторэластомеров, мы будем называть их принятыми в СССР названиями, т. е. каучуки типа СКФ-26 или СКФ-32, указывая на конкретные марки лишь в случае их специфических свойств.

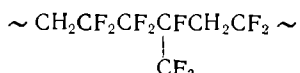
Получение каучуков типа СКФ-26 основано на радикальной сополимеризации фторолефинов, которые в отличие от нефторированных олефинов не вступают в полимеризацию по ионно-координационному механизму или по катионному механизму, но в то же время довольно легко полимеризуются по радикальному механизму (за исключением сильно разветвленных олефинов типа перфторизобутилена и др.). Сополимеризация фторированных олефинов с тетрафторэтиленом или винилиденфторидом обычно осуществляется в водноэмульсионной среде, но может проводиться также и в среде растворителя.

В качестве инициаторов обычно используются такие соединения, как персульфат аммония. Применение эмульгаторов не является обязательным, хотя в ряде случаев используются для этой цели аммониевые соли высших перфторированных кислот.

Полимеризация ведется при температуре от 80 до 125°C и давлении от 2 до 10 МПа. Молекулярная масса регулируется либо соотношением подачи мономеров и инициаторов, либо применением специальных переносчиков цепи, таких, как хлороформ, фреоны.

Низкомолекулярные фторкаучуки, используемые для герметиков, получают с применением стопперов, таких, как спирты или кетоны. Низкомолекулярные каучуки имеют консистенцию от вязких масел до полутвердых масс. При использовании в качестве инициаторов перекисей с дополнительными функциональными группами, например со сложноэфирной, получают низкомолекулярные фторкаучуки с концевыми функциональными группами. Отверждение низкомолекулярных каучуков осуществляется по тем же принципам, что и вулканизация высокомолекулярных.

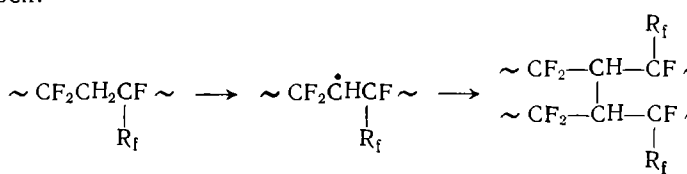
Исследование ЯМР-спектров сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом показало, что в процессе роста полимерной цепи осуществляется определенный порядок соединения звеньев сополимеров [10], а именно:



Исследование образцов сополимеров различного состава указывает на отсутствие в них гомополимеров гексафторпропилена. Блоков гексафторпропилена не наблюдалось даже в образцах, содержащих до 40% этого мономера. Не обнаружено также и разветвлений полимерной цепи. Основные структурные элементы полимерной цепи распределены статистически.

Вулканизация фторкаучуков может осуществляться перекисями, диаминами и другими бифункциональными нуклеофильными реагентами. Во всех случаях атомы водорода метиленовой группы ответственны за этот процесс. При нагревании фторкаучуков с перекисями происходит радикальный отрыв атома водорода. В результате рекомбинации получающихся при этом радикалов образуются прочные углерод-углеродные связи, обеспечивающие высокую термическую и химическую стойкость вулканизатов [11]. Существенным недостатком перекисной вулканизации является ее недостаточная эффективность, в частности высокое накопление остаточной деформации сжатия.

Радиационная вулканизация подобно перекисной, также, по-видимому, приводит к образованию прочных углерод-углеродных связей:



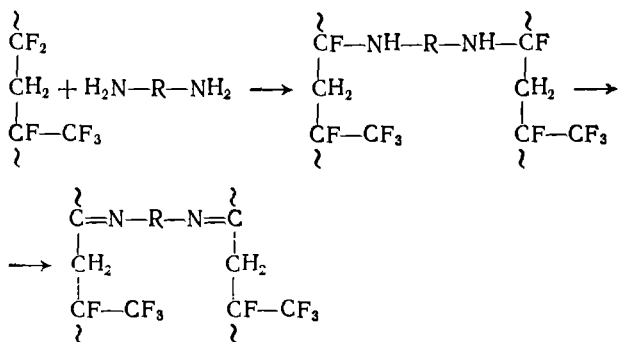
где R_f — фторированный радикал.

Однако в результате ненаправленности процесса радиационной вулканизации, наряду с образованием прочных С—С-связей имеют место некоторые деструктивные процессы, приводящие к разрыву С—С-связей в основной цепи [12, 13].

Хотя в целом радиационная вулканизация дает лучшие результаты, чем перекисная, ее существенный недостаток заключается в сложности осуществления процесса для получения изделий больших размеров и сложной конфигурации.

Более общий способ вулканизации фторкаучуков — вулканизация под действием диаминов [14—16] или их производных (бисазо-метины и др.).

В результате аминной вулканизации протекает процесс, который включает стадию отщепления фтористого водорода от молекулы фторполимера и присоединение аминов по образующимся двойным связям [17]:



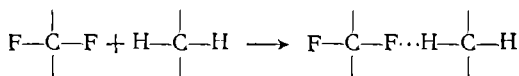
Не исключена возможность образования сшивок и у третичного атома углерода.

Связь между атомами углерода и азота термически недостаточно прочна, поэтому именно она рвется прежде всего при высоких температурах. Это приводит к деструкции пространственной структуры в резинах, к высокому накоплению остаточной деформации сжатия при высоких температурах. Кроме того, наличие в вулканизатах аминогрупп, имеющих основной характер, способствует дальнейшему отщеплению фтористого водорода, что ведет к структурированию материала.

В последнее время большой интерес вызывает использование в качестве вулканизующего агента дикалиевых солей бисфенолов (типа гексафтордифенилолпропана). Полученные с их применением в присутствии различных активирующих добавок вулканизаты на основе фторкаучуков обычных типов по накоплению остаточных деформаций сжатия при высоких температурах значительно лучше, чем аминные вулканизаты.

Фторкаучуки, содержащие метиленовые группы, отличаются наличием довольно сильного межмолекулярного взаимодействия, быстро снижающегося с повышением температуры. Оно обуслов-

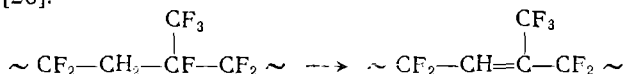
лено образованием водородных связей между метиленовыми группами и атомами фтора [18]:



Температуры стеклования таких каучуков на 80—100 °С выше, чем у имеющих примерно такую же термостойкость каучуков на основе полидиметилсилоксана, а их ненаполненные вулканизаты при комнатной температуре в десятки раз прочнее, чем ненаполненные вулканизаты силоксановых каучуков. Однако водородные связи, особенно в данном случае, когда атом водорода связан с атомом углерода, весьма слабы и легко разрушаются при нагревании, вследствие чего прочность ненаполненных резин из фторкаучуков при высоких температурах резко снижается, приближаясь к прочности силоксановых резин.

Для повышения прочности и улучшения технологических свойств термостойких резин в них вводят различные наполнители. Для фторкаучуков в качестве наполнителей используют белые и углеродные сажи, а также силикаты и фториды кальция, магния и др. [19, с. 257].

При термической деструкции фторкаучуков, содержащих атомы водорода, основным процессом, определяющим поведение полимера при высоких температурах, является отщепление фтористого водорода [20]:



Этот процесс весьма неприятен, так как при умеренно высоких температурах, при которых резины из фторкаучуков еще сохраняют свои эластические свойства и могут длительно эксплуатироваться, находящийся в контакте с ними металл (особенно титан и алюминий) подвергаются сильной коррозии под действием фтористого водорода.

Термическое дегидрофторирование вначале протекает весьма активно, а затем постепенно замедляется. Оно сопровождается образованием непредельных и циклических структур, а также сшивок между цепями [21—24]. В результате длительного термического воздействия образуются жесткие углеподобные продукты, а также большие количества газообразных продуктов деструкции. Термодеструкция фторкаучуков типа СКФ-26, СКФ-32 и других водородсодержащих фторполимеров несколько ускоряется в присутствии воздуха, но и при этом преобладающей является реакция дегидрофторирования.

Резины на основе фторкаучуков по стойкости к органическим жидкостям, кислотам и окислителям значительно превосходят резины из всех других каучуков, особенно при высоких температурах [25, 26]. Лишь в кетонах и фторированных растворителях они избирательно набухают. Для фторэластомеров характерна высокая стойкость к атмосферным воздействиям, свету, озону. Фторкаучу-

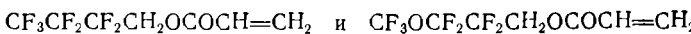
чуки обладают лишь умеренной стойкостью к радиации, не устойчивы к горячим крепким щелочам. Все фторкаучуки стабильны при хранении. Каучуки типа СКФ-26 имеют температуру стеклования -22°C , а типа СКФ-32 -18°C . Изделия из каучуков типа СКФ-26 могут длительно эксплуатироваться при 200°C и до 1000 ч при 260°C . Резины на основе СКФ-32 менее термостойки.

Поскольку потенциальный барьер вращения вокруг связи $\text{C}-\text{O}$ значительно ниже, чем потенциальный барьер вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, улучшение эластических свойств и снижение температуры стеклования, т. е. повышение морозостойкости фторкаучуков может быть достигнуто, если вместо метиленовых групп ввести во фторуглеродную цепь атомы кислорода. Это выгоднее, чем введение метиленовых групп еще и потому, что присутствие последних в полимерной цепи снижает термическую, термоокислительную и химическую устойчивость фторкаучуков. Проблема введения атома кислорода в основную полимерную цепь фторкаучуков в настоящее время еще не решена.

Значительное повышение морозостойкости фторкаучуков, при сохранении наиболее ценных свойств, присущих им, было достигнуто в результате применения для сополимеризации с фторолефинами новых фторированных мономеров, позволяющих создать сополимеры, содержащие простые эфирные связи в боковых группах. В качестве исходных мономеров использовались различные перфторалкилвиниловые эфиры и, в частности, перфторметилвиниловый эфир.

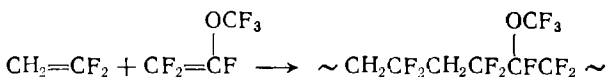
Атом кислорода, введенный в боковую цепь фторолефина, имеет две неподеленные свободные электронные пары, является донором электронов, соответственно увеличивает плотность π -электронов двойной связи и повышает ее реакционную способность в реакциях сополимеризации с фторолефинами; при этом в составе сополимеров возрастает содержание перфторалкоксииолефинов.

Возможность введения в состав сополимера значительного количества мономера с перфторалкоксигруппой позволяет получать аморфные эластомеры, которые мало склонны к кристаллизации при низких температурах. Наличие в боковой группе «шарнирного» атома кислорода, вокруг которого существенно облегчено вращение перфторалкильного радикала, приводит к изменению плотности упаковки всей полимерной цепи, к повышению ее эластичности. Таким образом, увеличение подвижности отдельных сегментов полимерной цепи приводит к понижению температуры стеклования эластомера, к увеличению морозостойкости фторкаучука. Эти представления согласуются с экспериментальными данными о влиянии боковых перфторалкоксигрупп на температуру стеклования других фторсодержащих эластомеров: полиперфторалкилентриазин, полиперфторакрилатов. Например, температуры стеклования полиакрилатов [27], полученных из мономеров



соответственно равны -22 и -55°C .

В связи с лучшей эластичностью и морозостойкостью кислородсодержащих фторэластомеров в последние годы как в СССР, так и за рубежом разработаны методы синтеза фторкаучуков сополимеризацией винилиденфторида с перфторалкилвиниловыми эфирами [8, 28]:



В настоящее время освоены удобные для промышленной реализации методы синтеза различных перфторалкил-, алкоксиалкил-, пentaфторфеноксиалкилвиниловых эфиров, а также перфторалкилвиниловых эфиров с дополнительной функциональной группой в алкильном остатке [29].

Перфторметилвиниловый эфир может быть получен пиролизом либо натриевой соли, либо фторангидрида α - или β -перфторметоксипропионовой кислоты. При конденсации карбонилфторида с окисью гексафторпропилена получается α -изомер фторангидрида, а β -изомер — при электрохимическом фторировании своего углеводородного аналога [31].

Наибольший интерес в техническом отношении представляет сополимер перфторметилвинилового эфира. Изучение ЯМР-спектров сополимеров винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром [30] показало, что в молекулах сополимеров, содержащих меньше 50% (мол.) перфторметилвинилового эфира, имеются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев винилиденфторида, и участки, состоящие из чередующихся звеньев винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром. Звенья винилиденфторида соединены преимущественно в последовательности «голова к хвосту»; 10% звеньев соединены в последовательности «голова к голове». В участках молекул, состоящих из чередующихся звеньев винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира, звенья также соединены преимущественно в последовательности «голова к хвосту». Одновременно имеет место образование соединений типа «голова к голове», а также «хвост к хвосту». Относительное число звеньев, соединенных в последовательности «голова к голове», составляет 20%.

В молекулах сополимеров винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром, содержащих 50% (масс.) и более перфторметилвинилового эфира, появляются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев перфторметилвинилового эфира, которые не наблюдались в молекулах сополимеров, содержащих меньше 50% (масс.) перфторметилвинилового эфира. Звенья последнего соединены друг с другом, по-видимому, только в последовательности «голова к хвосту».

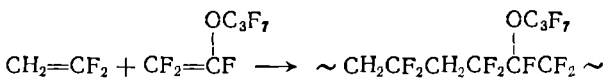
Сополимер винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром имеет температуру стеклования -40°C , пригоден для работы при температурах до -30°C . Теплостойкость в ненапряженном состоянии и сопротивление разрыву находятся на уровне сополи-

мера винилиденфторида с гексафторпропиленом [26]. К недостаткам сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром относится то, что его вулканизаты в напряженном состоянии по свойствам уступают вулканизатам сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом.

Остаточная деформация сжатия при 200 °С после 24—48 ч выдержки составляет 100%. Применение для вулканизации радиационного метода позволяет улучшить остаточную деформацию сжатия резин, а именно: после 24 ч выдержки при 250 °С остаточная деформация сжатия резин на основе сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром составляет 70%, а в то же время у сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом в тех же условиях 61%. Путем специальной обработки сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром удается получить «химические» вулканизаты с остаточной деформацией сжатия вулканизата 60% (после 24 ч выдержки при 250 °С).

Сополимеры перфторметилвинилового эфира выпускаются в СССР под названием СКФ-260. В США описаны свойства тройных сополимеров винилиденфторида, перфторметилвинилового эфира и тетрафторэтилена.

Наряду с сополимерами перфторметилвинилового эфира большой интерес вызывает сополимер винилиденфторида с перфторпропилвиниловым эфиром:



Перфторпропилвиниловый эфир синтезируется сравнительно легко пиролизом фторангидридов, полученных при димеризации окиси гексафторпропилена.

Слабым местом всех сополимеров винилиденфторида является метиленовая группа. Именно по метиленовым группам идут термоокислительные процессы, за счет их атомов водорода происходит отщепление фтористого водорода. Поэтому повышение термической и химической стабильности фторкаучуков достигается полным исключением водородсодержащих групп в полимерной цепи [32, 33].

Сополимеры перфторметилвинилового эфира и тетрафторэтилена с третьим мономером, обеспечивающим каучуку способность к вулканизации, в США называются ЕСД-006, а в СССР — СКФ-460.

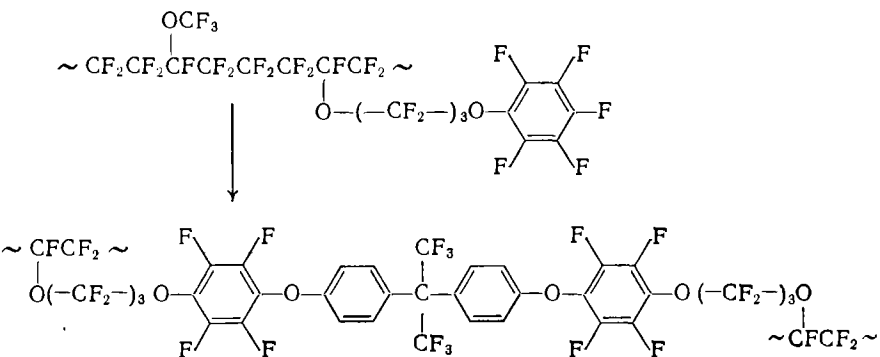
Для нарушения кристаллической структуры сополимеров этого типа содержание перфторметилвинилового эфира в полимеризуемой смеси должно быть выше, чем при получении обладающих эластичностью сополимеров перфторметилвинилового эфира с винилиденфторидом [26, 34, 35].

Сополимеры перфторметилвинилового эфира с тетрафторэтиленом растворяются в некоторых фторированных растворителях, причем характеристическая вязкость их находится в пределах

0,6—0,9 дл/г. Если предположить, что связь между значением характеристической вязкости и молекулярной массой сополимеров этого типа описывается таким же уравнением, как и для каучуков типа СКФ-26, молекулярная масса этих полимеров достигает, по-видимому, нескольких десятков тысяч [36].

Отсутствие атомов водорода в двойных сополимерах перфторвиниловых эфиров и тетрафторэтилена делает их исключительно устойчивыми к агрессивным средам, но в то же время лишает их способности к вулканизации. Чтобы использовать их для получения резин, необходимо в процессе синтеза ввести в состав сополимеров некоторое количество сомономеров с различными функциональными группами. Соплимер тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиром и небольшим количеством в качестве третьего мономера перфторвинилового эфира, содержащего пентафторфенильную группу, обеспечивает способность к вулканизации химическими методами, обладает большей устойчивостью к химическим агентам и высокой термостойкостью [8]. Пентафторфенильная группировка, содержащаяся в боковой цепочке, с одной стороны, обладает очень высокой термической стабильностью, не уступающей по термостабильности основной цепи, а с другой стороны, содержит в ароматическом кольце атомы фтора, которые могут быть нуклеофильно замещены, в отличие от атомов фтора алифатической цепочки [37]. В качестве вулканизирующего агента применяются дикалиевая соль гексафтордифенилолпропана, диамины, дигидразины.

Вулканизация осуществляется по ароматическому кольцу, в результате чего получается полимер, в котором основные перфторированные алифатические цепи сшиты между собой полиэфирными ароматическими цепями:



Хотя для вулканизации используется водородсодержащее соединение, атомы водорода, имеющиеся в кольце, практически, по-видимому, не уменьшают термостабильность полимера, поскольку ароматические кольца являются сами по себе весьма стабильными.

В качестве функциональной группы может применяться также перфторалкильная группировка, содержащая атом иода [вводится с помощью мономера $I(CF_2)_xOCF=CF_2$]. Связь $C-I$ непрочная, при нагревании она разрывается с образованием свободных радикалов, в процессе рекомбинации которых может образоваться новая $C-C$ -связь [32].

Для образования вулканизатов на основе перфторполимеров могут быть также использованы серебряные соли перфторированных кислот. Будучи термически малостабильными, при нагревании они выделяют металлическое серебро и двуокись углерода, с образованием радикалов по атому углерода. Радикалы рекомбинируются, приводя к образованию прочных углерод-углеродных связей. Известны способы введения в перфторированные сополимеры сульфо-, циано- и других функциональных групп.

Сополимеры типа СКФ-460 и ЕСД-006 заметно не изменяются по внешнему виду после прогрева при $315^\circ C$ на воздухе в течение месяца, причем потери массы при этом составляют 10—14%.

Фторэластомеры этого типа растворимы в перфторированных растворителях, но не растворяются и не набухают почти во всех органических жидкостях, не взаимодействуют с кислотами, окислителями, восстанавливающими агентами. В отличие от сополимеров на основе винилиденфторида рассматриваемые фторкаучуки устойчивы к основаниям.

Вулканизаты обладают прочностью до 22,5—25,0 МПа, относительным удлинением от 70 до 230% и высокой термостойкостью. При выдержке в течение 150—175 ч при $315^\circ C$ они сохраняют 50% исходного относительного удлинения, в то время как фторэластомеры типа вайтон сохранили 50% удлинения за такое же время только при 200—280°C. Длительное испытание вулканизатов при более низких температурах подтверждает их высокую термостойкость: они сохраняют хорошую работоспособность после выдержки свыше 600 ч при $288^\circ C$, свыше 5000 ч — при $260^\circ C$ и свыше 8000 ч при $230^\circ C$ [8, 23].

Особенно важно, что вулканизаты хорошо работают в напряженном состоянии; после 70 ч работы при $260^\circ C$ остаточная деформация сжатия составляла 40%, а после более длительной выдержки в этих условиях примерно 60%. Резины на основе всех других описанных фторорганических каучуков при длительном воздействии таких же температур имели остаточную деформацию сжатия 100% [8].

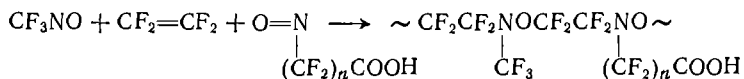
Несмотря на лучшую морозостойкость каучука типа СКФ-260 по сравнению с каучуками типа СКФ-26, желательно иметь эластомеры с еще лучшей морозостойкостью. Недостаточно хороши и низкотемпературные характеристики каучуков типа ЕСД-006 и СКФ-460. Температуры стеклования этих сополимеров находятся в пределах $-10 \div -15^\circ C$.

В СССР получены и несколько более морозостойкие фторкаучуки на основе сополимеров перфторвиниловых эфиров,

имеющие значение температуры стеклования порядка -50°C , при сохранении остальных свойств на уровнях СКФ-260 и СКФ-460.

Введение атомов кислорода в обрамляющие группы не является кардинальным решением проблемы создания морозостойких фторкаучуков. Значительно лучшие эластические свойства при низких температурах имеют перфторированные каучуки с атомами кислорода (и азота) в основной цепи. Наиболее морозостойким из описанных в литературе эластомеров этого типа является сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом ($T_c = -50^{\circ}$).

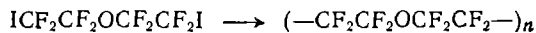
Ценные свойства этого каучука — огнестойкость, высокая стабильность по отношению к окислителям, кислотам, растворителям. Однако термическая стойкость нитрозокаучуков не превышает 175°C , что объясняется низкой энергией диссоциации N—O-связи (223 кДж/моль) [38]. Для вулканизации нитрозокаучука в него вводят третий мономер с карбоксильной группой [39]:



Ввиду невысокой термостойкости и малой доступности, нитрозокаучук находит весьма ограниченное применение. Значительно более высокой термостойкостью при сохранении хороших низкотемпературных свойств обладают полимеры полиэфирного типа.

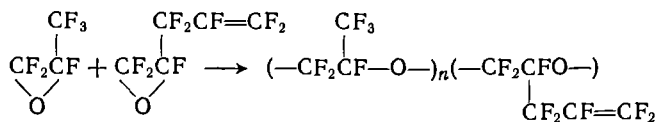
Энергия активации термического разложения полимера окиси тетрафторэтилена выше, чем у политетрафторэтилена. Вероятно, в этом случае процесс разложения обрывается на атоме кислорода, обрамляющем более стабильный радикал $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\cdot$, хотя не исключено, что за большую термостойкость перфторполимеров ответственна повышенная прочность связи C—O. В то же время их стабильность резко снижается в присутствии солей или окислов алюминия.

Высокомолекулярный полимер окиси тетрафторэтилена является кристаллическим веществом с $T_{пл} = 36^{\circ}\text{C}$. Попытки получения высокомолекулярных сополимеров окисей тетрафторэтилена и гексафторпропилена пока не увенчались успехом. На ионных катализаторах типа фторида цезия образуются только жидкие олигомеры, а при попытке осуществления сополимеризации радиационным методом при низких температурах образуется гомополимер окиси тетрафторэтилена. Перфторированный эластомер с прекрасными свойствами и высокой термической стабильностью синтезирован из α, ω -диодперфтордиэтилового эфира при облучении его УФ-светом в присутствии ртути [40]:

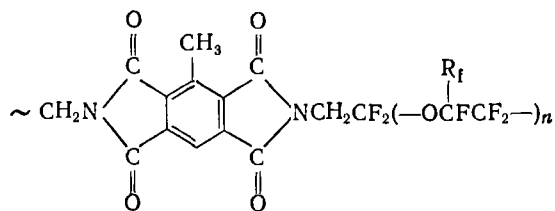


Так как получение исходного диодпроизводного и осуществление реакции поликонденсации в этом случае очень сложно, то указанный эластомер не приобрел практического значения, но в то же время он является прекрасной моделью, подтверждающей перспективность каучуков такого строения.

Имеются патентные данные о получении низкомолекулярного сополимера окиси гексафторпропилена с перфторированной окисью, содержащей двойную связь [41]. Образующийся сополимер подвергается сшивке с образованием резиноподобного материала:



Представляют интерес фторированные эластомеры, в которых отдельные участки состоят из олигомеров окисей фторированных олефинов, сшитых, например, звеньями метилпиромеллитимида:



Эти полимеры содержат некоторое количество атомов водорода, но количество этих атомов сравнительно невелико и они со всех сторон экранированы полностью фторированными группировками; каучуки такой структуры весьма интересны с точки зрения их свойств — морозостойкости и термостабильности.

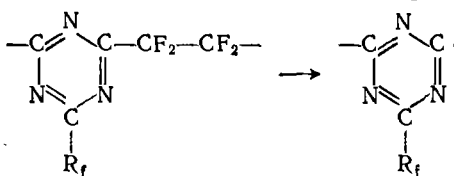
При рассмотрении механизма термической деструкции перфторированных полимеров типа политетрафторэтилена или перфторкаучуков типа СКФ-460 можно заметить, что в результате термического воздействия происходит разрыв углеродных связей полимерной цепи с образованием свободных радикалов. Эти свободные радикалы при высоких температурах не рекомбинируются, а в них также происходит разрыв С—С-связи с выделением довольно стабильной частицы дифторкарбена CF_2 .

Таким образом, перфторированные полимеры при высоких температурах подвергаются «стрижке» с отщеплением дифторкарбеновых частиц, которые затем рекомбинируются в молекулы тетрафторэтилена, гексафторпропилена или перфторизобутилена и т. д. Этот процесс «стрижки» при высоких температурах идет весьма легко. При сравнении энергии активации термического разложения политетрафторэтилена можно заметить, что в случае окиси тетрафторэтилена энергия активации значительно выше. Дело, очевидно, в том, что как только процесс разложения доходит непосредственно до атома кислорода



образуются более стабильные радикалы, которые обрывают процесс «стрижки»; происходит стабилизация, нарушая цепной

процесс распада. Таким образом, введение атомов кислорода в основную цепочку фторполимеров приводит к их термическому упрочнению. Повышение термической стойкости наблюдается при введении в цепочку фторированных соединений какой-либо ароматической системы, например перфторалкилентриазиновых звеньев. В этом случае также наблюдается процесс «стрижки». При достижении триазинового кольца отщепление дифторкарбеновых частиц прекращается, наступает обрыв цепного процесса:



Введение в основную полимерную цепочку атомов кислорода, третичных атомов азота в перфторированном обрамлении, ароматических или гетероциклических систем позволяет, по-видимому, получить материалы, превосходящие по термостойкости наиболее термостабильные сополимеры перфторолефинов.

В настоящее время наиболее термостойкими перфторированными полимерами являются перфторалкилентриазиновые полимеры. Рабочие свойства изделий на их основе при высоких температурах наилучшие.

Введение триазинового цикла в цепочки перфторированных полимеров позволяет получить вулканизаты, вулканизационная сетка которых по термической стойкости не уступает основной полимерной цепи. Известны сравнительно простые способы введения в триазиновые кольца группировок, содержащих перфторнитрильные остатки, которые могут структурироваться, благодаря чему от линейного полимера (с отдельными триазиновыми циклами) можно перейти к сшитому полимеру. Связь между отдельными полимерными цепями будет осуществляться за счет образованных новых перфторалкилентриазиновых группировок.

Исходным материалом для получения перфторалкилентриазиновых каучуков служат динитрилы перфторированных дикарбоновых кислот. Чтобы процесс шел по пути образования линейного эластомера, необходимо использовать перфтордикарбоновые кислоты с далеко отстоящими друг от друга нитрильными группами, в частности перфторпробковую или перфторсебациновую кислоту [42]. При действии аммиака на динитрилы образуются диамидины, которые при взаимодействии с динитрилами, дают полиперфторимидамины в качестве форполимеров [43, 44]. Полимерные перфторалкиленимидамины ацилируются смесью хлорангидрида ω-цианоперфторкарбоновой кислоты с ангидридом или галогенангидридом перфторкарбоновой кислоты [26, 45]. При этом получают полиперфторалкилентриазиновый эластомер с нитрильными группами. Нитрильные группы при вулканизации образуют узлы сшивки той же природы, что и основная полимерная

используются сажи, кремнезем или специальные волокнистые материалы. Резины из триазиновых каучуков, по данным работы [46], сохраняют достаточно высокое сопротивление разрыву после выдержки в течение 8 ч при 370°C, 72 ч при 315°C, 22 сут при 260°C. После 60 сут выдержки при 300°C их сопротивление разрыву составляет 4,0—5,0 МПа, относительное удлинение 50—70%. Остаточная деформация сжатия после 1 сут выдержки при 250°C равна 20—35%. Полимеры и их вулканизаты стойки к действию различных растворителей, окислителей и сильных кислот, не корродируют такие металлы, как железо, алюминий и титан. Вулканизаты перфторалкилентриазинового каучука набухают в тетрагидрофуране, концентрированной азотной кислоте и ледяной уксусной значительно меньше, по сравнению с вулканизатами других фторполимеров (СКФ-26 и СКФ-260). Основания, включая аммиак и амины, разрушают триазиновые каучуки [8], их деструкция ускоряется также в контакте с серебром, медью и их сплавами. При кипячении в воде происходит их частичный гидролиз. Эти данные следует учитывать при изготовлении резиновых смесей. Триазиновые каучуки, описанные в литературе, имеют низкую морозостойкость. Температура стеклования, в зависимости от обрамляющих групп, находится на уровне $-5 \div -17^\circ\text{C}$ (47). В СССР за последние годы получены более морозостойкие полимеры. Их температура стеклования находится на уровне $-35 \div -40^\circ\text{C}$.

Следует указать также на хорошую стойкость вулканизатов к углеводородным топливам и гидравлическим жидкостям при 370°C. В этих условиях вулканизаты только слегка набухают (на 2—3%), что является важным для применения в качестве уплотнителей [48]. Одновременно следует отметить хорошие диэлектрические свойства вулканизатов триазиновых каучуков [46].

Имеется большое число патентов на получение триазиновых эластомеров на основе олигомерных дикарбоновых перфторированных кислот. Эти олигомеры могут быть получены при взаимодействии дифторангидридов перфтордикарбоновых кислот с окисью тетрафторэтилена или гексафторпропилена или разложением перекисных полимеров, получаемых при синтезе масел типа фомблин [49, 50].

Отличительной особенностью таких триазиновых эластомеров является то, что они содержат в основной цепи «шарнирные» атомы кислорода, а это существенно улучшает их низкотемпературные эластические свойства и, возможно, несколько увеличивает их термостойкость. Имеются данные о том, что энергия активации их термического разложения выше, чем энергия активации термодеструкции перфторалкилентриазиновых полимеров [51]. Известны и другие способы синтеза перфторалкилентриазиновых каучуков, но они представляют меньший интерес. Кроме триазинового цикла в полимерную цепь могут быть введены другие гетероциклические системы: оксадиазолы, бензимидазолы, тиодиазолы, пиромеллитимид и др. Однако описанные гетероциклические полимеры

с перфторалкиленовыми цепочками по термостойкости уступают триазиновым полимерам. К сожалению, до сих пор, по-видимому, не получены полимеры, содержащие в основной цепи тетрафторфениленовые или олигомерные полифторфениленовые звенья. Эластомеры этого типа должны, вероятно, по термостойкости не уступать перфторалкилентриаминам, но быть при этом более устойчивыми к щелочам и основаниям.

Фторкаучуки, полученные сополимеризацией фторолефинов или перфторвиниловых эфиров, имеют много общего между собой. Все они являются жесткими упругими эластомерами белого или светло-кремового цвета. Они имеют высокую плотность от 1800 кг/м³ и выше, хорошие физико-механические свойства, высокую вязкость по Муни и высокую твердость, нерастворимы и не набухают в углеводородах, не воспламеняются. Фторкаучуки удовлетворительно вальцуются, дают гладкие каландрированные листы. Шприцевание сравнительно хорошо отработано для каучуков СКФ-26, СКФ-32, вайтон, флюорел, кель-Ф. Все фторкаучуки хорошо хранятся, не имеют запаха и при умеренных температурах физиологически инертны. Лишь при температурах выше 200°C они начинают выделять токсичные продукты разложения.

СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ФТОРКАУЧУКОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Для получения высококачественных резин из фторкаучуков вулканизацию смеси обычно проводят в две стадии: формование в прессе и довулканизация в термостате при 180—260°C обычно в течение 24 ч.

При использовании в качестве вулканизующих агентов органических перекисей типа перекиси бензоила получают резины с высоким сопротивлением разрыву (20,0—23,0 МПа), относительным удлинением 450—500%, остаточным удлинением 8—10%.

Как уже говорилось, вулканизация аминами идет гораздо легче с каучуком типа СКФ-26, чем с каучуком типа СКФ-260. Так основания Шиффа, обеспечивающие резинам на основе СКФ-26 хорошие физико-механические показатели, СКФ-260 практически не вулканизуют. Широко используемые для вулканизации каучуков типа СКФ-26 гексаметилендиаминиацетат и гексаметилендиаминкарбамат дают в случае СКФ-260 резины с пониженным сопротивлением разрыву (12,5—13,0 МПа по сравнению с 17,2—18,2 МПа для СКФ-26) и повышенным значением остаточных удлинений (22—30% по сравнению с 3—11%). Лишь высокоактивный триэтилентетрамин обеспечивает получение резин, сравнимых по физико-механическим свойствам и степени структурирования с резинами на основе СКФ-26. Однако использование этого вулканизующего агента нецелесообразно из-за сильного скорчингующего действия.

Для облегчения получения изделий за счет улучшения вулканизуемости каучуки типа СКФ-26, СКФ-32, СКФ-260 могут быть

подвергнуты предварительному дегидрофторированию, приводящему к появлению в них двойных связей. Модифицированные таким образом каучуки лучше вулканизируются как аминами, так и перекисями [52].

Важнейшей областью применения резин из фторкаучуков является использование их для уплотнения и герметизации изделий, работающих в контакте с маслами, топливами и агрессивными жидкостями. В связи с этим важнейший показатель фторированных резин, наряду с их термостойкостью, — это накопление остаточных деформаций сжатия при высоких температурах (таблица) [8].

Каучук СКФ-260 мало склонен к кристаллизации и обладает температурой стеклования на 18—20 °С ниже, чем каучуки типа СКФ-26. Указанные преимущества по морозостойкости проявляются и в поведении резин. Если сравнить температуры, при которых указанные резины имеют одинаковые коэффициенты морозостойкости (например, 0,1), то для СКФ-26 эта температура — 16 °С, а для СКФ-260 — 33 °С. Резины на основе СКФ-260 работоспособны при — 30 °С. Так как температура хрупкости стандартных резин составляет — 53 ÷ — 57 °С, то в отдельных случаях они могут эксплуатироваться и при температурах ниже температуры стеклования.

Обладая значительными преимуществами перед СКФ-26 по морозостойкости, сополимер СКФ-260 не уступает ему по термостойкости. Об этом свидетельствуют сравнимые потери массы при прогревании в изотермических условиях при 200, 250, 300 °С. Если для СКФ-26 потери массы после 57-часового прогрева при указанных температурах составляют 0,11, 0,75 и 4,81% (масс.), то

Стойкость вулканизатов на основе фторкаучуков к высоким температурам

Тип каучука	Остаточная деформация сжатия после выдержки в течение 70 ч при 200 °С, %	Допустимая температура длительной эксплуатации, °С	Температуростойкость в вакууме по потере 50% удлинения (за неделю), °С
Вайтон А; флюорел 2140	48	200	285
Кель-Ф 3700	35 *	175	200
Технофлон (различные марки)	22—25	180—185	230—280
Е-60С; флюорел 2170	12	200	285
ЕСД-006	34	250	315
	40 **		
Перфторалкилентриазиновые эластомеры	20 ^{3*}	260	345

* При 150 °С.

** При 260 °С; при более длительной выдержке при 200—260 °С остаточная деформация менее 60%, а для всех вулканизатов сополимеров винилиденфторна в этих условиях 100%.

3* При 260 °С в течение 72 ч.

для СКФ-260 они равны 0,21, 0,78 и 5,73% (масс.) соответственно. По данным ДТА, начало термоокисления для СКФ-26 составляет 385 °С, а для СКФ-260 378 °С, что также подтверждает их сравнимую термостойкость.

Изменение прочностных и эластических свойств резин в процессе старения в ненапряженном состоянии также свидетельствует об их равноценной теплостойкости. И те и другие резины сохраняют свои эластические свойства в зависимости от типа вулканизирующей системы и наполнителя при 250 °С до 30—40 сут, при 300 °С до 2—5 сут.

При повышенных температурах прочностные свойства резин падают из-за резкого уменьшения межмолекулярного взаимодействия. В процессе испытания на разрыв при 100 °С резины, вулканизованные гексаметилендиаминкарбаматом, уменьшают свою прочность более, чем в 2 раза (с 13,4 МПа до 5,2 МПа), а при 150 °С сохраняют $\frac{1}{3}$ своей первоначальной прочности (3,6—4,0 МПа). Дальнейшее повышение температуры выше 150 °С мало меняет сопротивление разрыву вследствие теплостойкости резин и незначительных происходящих в ней структурных изменений. Повышение содержания наполнителя, до 30—35 ч. (масс.), несколько улучшает термостойкость резин.

Хотя резины на основе фторкаучуков успешно получают радиационной вулканизацией при дозах порядка $(2,58—5,16) \cdot 10^3$ Кл/кг, они не являются радиационностойкими и при большей дозе облучения происходит резкое падение их прочности. Уже при облучении $7,74 \cdot 10^3$ Кл/кг резиновая лента теряет половину исходного значения сопротивления разрыву и первоначального относительного удлинения.

Резины на основе фторкаучуков широко применяются в качестве диэлектриков. Ниже приведены их диэлектрические свойства:

Удельное объемное сопротивление, Ом · см	$10^{13} + 10^{14}$
Удельная индуктивная емкость	20—22
Коэффициент мощности, %	6,1—7,5
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,01—0,04
Электрическая прочность, МВ/м	16—20

С ростом температуры от 20 до 200 °С удельное объемное сопротивление снижается до $1,6 \cdot 10^{10}$ Ом · см, а тангенс диэлектрических потерь и коэффициент мощности возрастают до 0,74 и 12% соответственно, т. е. указанные параметры меняются в нормальных для диэлектриков пределах. При этом увлажнение не оказывает существенного влияния на диэлектрические свойства резин.

Резины на основе фторкаучуков обладают хорошими сопротивлениями абразивному истиранию $(14 \div 19,6) \cdot 10^{-3}$ мм³/Дж и раздиру 40—60 кН/м.

Характерной особенностью резин на основе фторкаучуков по сравнению с другими каучуками является их малая газопроницаемость. Различные газы сравнительно легко растворяются

в каучуке, но при этом обладающей малой скоростью диффузии, чем обуславливается иногда наличие воздушных пор и пузырей в готовых изделиях. С повышением температуры до 80 °С газопроницаемость увеличивается. Резины на основе фторкаучуков благодаря большому содержанию фтора относятся к числу негорючих и гаснут после удаления их из пламени.

Резины на основе фторкаучуков типа СКФ-26 и СКФ-260 отличаются хорошей стойкостью к действию сильных окислителей и агрессивных сред (концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2O_2 и др.) и превосходят в этом отношении все остальные виды резин. На стойкость в средах существенное влияние оказывает рецептура резин. В сильных неорганических кислотах наиболее стойки перекисные и радиационные вулканизаты, содержащие устойчивые к окислению С—С-связи, в среде топлив и масел — резины аминной вулканизации, обладающие более густой пространственной сеткой и соответственно большей плотностью энергии когезии. Взаимодействие с кислотами, в частности с 96%-ной азотной кислотой, выражается лишь в набухании резины и не сопровождается разрушением полимерной цепи и заметным изменением структуры каучука. После набухания в азотной кислоте при комнатной температуре в течение суток резины на основе СКФ-260, вулканизованные перекисями, сохраняют значение сопротивления разрыву на 56%, в течение 10 сут на 49%. При этом степень набухания составляет 13,7 и 24% (масс.) соответственно.

Резины на основе фторкаучуков относятся к числу маслостойких и отличаются устойчивостью к действию масел и топлив при высоких температурах. В процессе набухания в нефти, соляровом масле указанные резины сохраняют значение сопротивления разрыву на 60—70% при степени набухания от 0,5 до 2,5% (масс.)

Резины на основе СКФ-260, вулканизованные перекисями и содержащие минеральный наполнитель (белую сажу), обладают также удовлетворительной стойкостью в растворе при pH 10. После выдержки в течение 30 сут при 150 °С коэффициент изменения значения сопротивления разрыву этих резин составляет 0,68—0,83, а относительного удлинения 1,12—1,36 при степени набухания 3,5—5,5% (масс.)

По стойкости к полярным растворителям — сложным эфирам, кетонам, тетрагидрофурану, окислителям, основаниям, хлорсульфоновой кислоте и фтористому водороду резины на основе перфторированных каучуков типа СКФ-460 и ЕСД-006 значительно превосходят другие резины, в том числе и резины на основе сополимеров винилиденфторида. Вулканизаты на основе перфторалкилентриазинового эластомера совершенно не стойки к щелочам и аминам.

На основе низкомолекулярных фторкаучуков различных типов, но при обязательном введении в их состав реакционноспособных групп для отверждения, разработаны герметики для уплотнения швов и стыков, для наружного покрытия металлических деталей и поверхностной защиты электрооборудования. Так, по-

ученым легко вулканизующиеся герметики из сополимеров виниловых эфиров с сопротивлением разрыву 6,0—9,0 МПа при относительном и остаточном удлинениях порядка 100—200 и 1—10% соответственно. Эти герметики могут работать в температурном интервале от —40 до 250 °С.

В настоящее время резины из фторкаучуков используются для изготовления резинотехнических деталей — электроизоляции манжет для насосов, сальников, клапанов, прокладок, кольцевых уплотнений, мембран, которые длительно сохраняют свои свойства в контакте с маслами, топливами, окислителями и другими агрессивными средами. Резины на основе фторэластомеров широко используются в авиации, ракетной и космической технике, химической промышленности и др. Ожидаемое расширение температурного интервала эксплуатации резин от —60 ÷ 70 °С до 300—350 °С позволит решить еще ряд важных технических задач. В то же время следует отметить, что очень высокая стоимость фторкаучуков сильно ограничивает их применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дашевский В. Г. «Успехи химии», 1973, т. 17, № 12, с. 2098.
2. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М., «Химия», 1966. 236 с.
3. Patrick C. R. Adv. in Fluorine Chem. London, Butterworths, 1961, v. 2, p. 1.
4. Rajput A., Pandey G. K., Chandra S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 2424.
5. Hencher I. L., Bauer S. H. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5527.
6. Райт (Wright W. W.) «Химия и технология полимеров», 1961, № 3, с. 88.
7. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. Пер. со словацкого под ред. С. А. Яманова. М. — Л., «Энергия», 1965. 304 с.
8. Arnold R. G., Barney A. L., Thompson D. C. Rubb. Chem. a. Techn., 1973, v. 46, p. 619—652.
9. Conroy M. E., Honn F. J., Robb L. E. e. a. Rubb. Age, 1955, v. 76, № 4, p. 543; Griffiths C. B., Montermoso I. C. Rubb. Age, 1955, v. 77, p. 559; Jackson W. W., Hale D. Rubb. Age, 1955, v. 77, p. 865; Dixon S., Rexford D. R., Rugg I. S. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 49, p. 1687; Rugg I. S., Stevenson A. C. Rubb. Age, 1957, v. 82, p. 102.
10. Ferguson J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2416.
11. Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А., Гилинская Н. С., Нудельман З. Н. «Каучук и резина», 1962, № 2, с. 4.
12. Smith Y. F. Rubb. World, 1960, v. 142, p. 102.
13. Новиков А. С., Карнов В. Л., Галил-Оглы Ф. А. и др. Высокомолекулярное соединение, 1960, № 2, с. 485.
14. Koblizek W. Kaut. u. Gummi, 1961, Bd. 14, S. 308.
15. Rodeliff R. R., Rev. gen. caout., 1959, v. 36, p. 1009.
16. Dixon S., Rexford D. R., Rugg I. S. Chem. Eng. News, 1956, v. 34, p. 4881.
17. Bro M. J. J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 1, p. 310.
18. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. Пер. с чешск. под ред. А. П. Сергеева. М., Госхимиздат, 1961. 372 с.
19. Галил-Оглы Ф. А. Каучуки специального назначения. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968, с. 7—8.
20. Бенкс Р. Е., Биргелл И. М., Хассельдин Р. Н. «Химия и технология полимеров», 1961, № 3, с. 133.
21. Тарушина Л. И. Изв. АН СССР. Серия. физ. наук, 1959, № 23, с. 1210.
22. Вайблен Д. Г. Фтор и его соединения. Т. 2. М., ИЛ, 1960. 430 с.

23. Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А., Словохотова Н. А. и др. Высокомол. соед., 1962, № 4, с. 423.
24. Любимов Л. Н., Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А. и др. Высокомол. соед., 1963, № 5, с. 687.
25. Гилинская Н. С., Галил-Оглы Ф. А., Мурачева И. М. и др. «Каучук и резина», 1973, № 12, с. 4.
26. Фомичева М. М., Лундстрем А. М., Сидорович Е. А. и др. «Каучук и резина», 1972, № 3, с. 5.
27. Хачатуров А. С., Бажанов Н. П., Долгопольский И. М. и др. «Каучук и резина», 1965, № 12, с. 6.
28. Долгопольский И. М. «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 31—32; англ. пат. 906825, 1962.
29. Sullivan R. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 6, p. 1841—1844.
30. Максимов В. Л., Долгопольский И. М., Вотинов М. П. и др. Высокомол. соед., 1966, № 18, с. 620—626.
31. Долгопольский И. М., Туманова А. В., Беренблит В. В. и др. Авт. свид. СССР 405326, 1960.
32. Пат. ФРГ 1078330, 1960.
33. Пат. США 3132123, 1964.
34. Barney A. L., Keller W. I., Gulick N. M. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 1091.
35. Barney A. L., Keller N. L., Gulick N. M. SRS (London), 1969, v. 4, № 2.
36. Barney A. L. SRS (London), 1969, v. 4, № 3, p. 62.
37. Пат. США 3467638, 1969.
38. Schults A. R., Knoff N. J. Polym. Sci., 1962, v. 62, p. 211.
39. Пат. США 3321454, 1967.
40. Rice D. E. J. Polym. Sci., 1968, v. 65, p. 335.
41. Пат. США 3366610, 1968.
42. Красуская М. П., Кнунянц И. Л. Авт. свид. СССР, 145748, 1962; Бюлл. изобр., 1962, № 6, с. 5.
43. Griffin W. R. Rubb. Chem. a. Technol., 1966, v. 39, p. 1178.
44. Пат. США 3369002, 1968.
45. Пат. США 3523118, 1970.
46. Graham T. L. Rubb. Age, 1969, v. 101, p. 43.
47. Dorfman E., Emerson W. E., Carr R. L. e. a. Rubb. Chem. a. Techn., 1966, v. 39, № 4, part 2, p. 1175—1177.
48. Griffin W. R. Rubb. Chem. a. Techn., 1966, part 2, p. 1177—1183.
49. Пат. США 3250806, 1966.
50. Франц. пат. 1603991, 1967.
51. Пономаренко В. А., Шелгаев В. Н., Кечина А. Г. и др. Высокомол. соед., 1974, т. А16, с. 553.
52. Лундстрем А. М., Гринблат М. П., Киروشко П. Б. «Каучук и резина», 1974, № 11,

УРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

Уретановые эластомеры принадлежат к сравнительно новому классу высокомолекулярных соединений — полиуретанов, основным структурным признаком которых является наличие значительных количеств уретановых групп — NHCOO —.

Отличительной чертой реакции полиизоцианатов с полигидроксисоединениями является возможность использования ее не только для синтеза эластомеров, но и других, важных в промышленном отношении полимеров, например пластмасс, волокон, клеев, лаков и кожеподобных материалов.

Мировое потребление уретановых эластомеров составляет всего 5—10% от общего выпуска всех типов полиуретанов, но вместе с тем в последнее десятилетие наблюдается неуклонная тенденция к увеличению масштабов их производства. Наиболее бурно развивается промышленность уретановых эластомеров в США: в 1973 г. было выпущено 37 тыс. т полимеров, а ожидаемый выпуск в 1975 г. оценивается в 50—60 тыс. т [1].

Типичные представители уретановых эластомеров имеют высокие напряжения при удлинении, сопротивление раздиру, стойкость к набуханию в различных средах, к действию окислителей и радиации. По износостойкости они превосходят известные в настоящее время полимерные материалы. Одной из характерных особенностей этих полимеров является возможность сочетания

высокой эластичности с широким диапазоном твердости: от 10 по Шору А до 60 по Шору Д.

Благодаря такому уникальному комплексу свойств, уретановые эластомеры получили широкое применение во многих отраслях промышленности: в машиностроении, автомобилестроении, авиационной, нефтяной, угольной, обувной, текстильной и др.

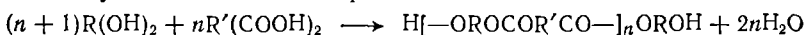
Общепринятая классификация уретановых эластомеров основана на различиях в их переработке. По этому принципу выделяют три важнейших типа полимеров: литьевые, вальцуемые и термоэластопласты.

СИНТЕЗ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Основными соединениями для получения уретановых эластомеров являются олигомеры с концевыми гидроксильными группами (молекулярная масса 1000—3000), диизоцианаты, а также агенты удлинения и поперечного сшивания макромолекул — низкомолекулярные полиолы и диамины.

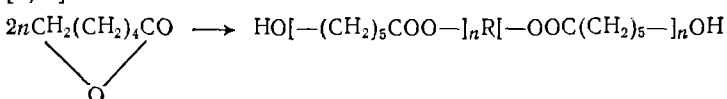
В качестве исходных олигомеров для синтеза любых типов полиуретанов наибольшее распространение получили простые и

сложные полиэфиры. Последние обычно получают путем равновесной поликонденсации в расплаве адипиновой кислоты с этилен-, диэтилен-, 1,2-пропилен-, 1,4-бутилен- и 1,6-гексаметиленгликолями, в отсутствие катализаторов с небольшим избытком гликоля:



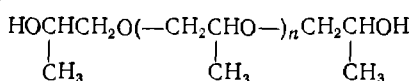
Этот способ обеспечивает образование бифункциональных полиэфиров с минимальным содержанием воды (не более 0,03%), карбоксильных групп (кислотное число менее 0,5) и других примесей [2, с. 86]. Для синтеза полифункциональных сложных полиэфиров наряду с диолами применяют небольшие количества низкомолекулярных триолов, например глицерина и 1,1,1-триметил-олпропана.

Новейшим способом получения олигомеров со сложноэфирными группами в основной цепи является полимеризация лактонов, в частности ϵ -капролактона, в присутствии диолов или триолов [3, 4]:



С целью введения ароматических колец в макромолекулу сложных полиэфиров последние получают методом межфазной поликонденсации хлорангидридов ароматических или алифатических кислот с бисфенолами или алифатическими гликолями [5, с. 311].

Из простых полиэфиров для синтеза уретановых эластомеров наибольшее применение нашли полиокситетраметилен- и полиоксипропилендиолы. Полиокситетраметилендиолы общей формулы $\text{H}[\text{—O}(\text{CH}_2)_4\text{—}]_n\text{OH}$ получают полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса и др. [6]. Промышленный способ синтеза полиоксипропилендиолов, имеющих структуру



основан на полимеризации окиси пропилена с применением в качестве катализаторов оснований, а инициаторов — различных гликолей, например 1,2-пропиленгликоля. Этот полиэфир, в отличие от полиокситетраметилендиола, содержит около 90% вторичных гидроксильных групп, 4% непредельных звеньев (на концах макромолекул), поэтому он имеет более низкую реакционную способность.

Уретановые эластомеры, полученные на основе полиоксипропилендиола, характеризуются ухудшенными свойствами по сравнению с другими полиуретанами из-за наличия боковых метильных групп. Однако преимуществом полиоксипропилендиолов является их низкая стоимость и доступность. Именно поэтому они

весьма перспективны как исходное сырье в синтезе литевых уретановых эластомеров, предназначенных для массового применения. Известный интерес представляют также аминоксодержащие простые [3] и сложные полиэфиры [7, с. 49].

Механизм, способы синтеза и свойства различных полиэфиров подробно освещены в литературе. Достаточно полную библиографию по этим вопросам можно найти в монографиях [5, с. 295; 8, с. 36; 9, с. 41; 10, с. 45]. Наименее изученными являются молекулярные характеристики олигомеров (молекулярно-массовое распределение, среднечисленная и среднемассовая функциональность и др.), хотя не вызывает сомнения важное значение их для получения полиуретанов с заданными свойствами.

Ниже приведены молекулярные параметры некоторых полиэфиров, применяемых для синтеза уретановых эластомеров (табл. 1) [11, 12]. Высокая степень бифункциональности цепной части олигомеров подтверждается величиной среднемассовой функциональности [12].

В последнее время все большее применение для получения полиуретанов находят углеводородные олигомеры, в основном полибутадиендиолы [7, с. 109; 13, 14]. Представляют интерес хлорсодержащие [15] и фторсодержащие полиэфиры [16], которые придают огнестойкость полимерам. С целью повышения термостойкости уретановых эластомеров рекомендуется применение кремнийсодержащих олигомеров [17—19]. Заслуживают внимания также поликарбонаты



обеспечивающие улучшение стойкости полиуретанов к гидролизу [20].

Т а б л и ц а 1

Основные молекулярные характеристики сложных полиэфиров адипиновой кислоты и различных гликолей

Гликоль	Среднечисленная молекулярная масса M_n	Степень полимеризации	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Функциональность	
				среднечисленная	среднемассовая
Диэтиленгликоль	1800	7,7	1,70	1,75	2,00
Этиленгликоль	1870	9,8	1,66	1,90	2,00
Триэтиленгликоль	1870	6,7	1,60	1,70	2,00
Этиленгликоль + + 1,2-пропиленгли- коль (80 : 20)	1800	9,2	1,38	1,85	2,00
Бутиленгликоль	1800	7,6	1,70	1,90	2,00
Этиленгликоль + бу- тиленгликоль (65 : 35)	1800	8,8	1,60	1,90	2,00

Первым важным компонентом для синтеза полиуретанов являются диизоцианаты. Практическое применение нашли ароматические изоцианаты: толуилендиизоцианат (ТДИ) в виде 2,4-изомера и смеси 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 80:20 и 65:35 соответственно, 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ) и 1,4-дифенилметандиизоцианат (МДИ). Алифатический 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГДИ) применяется в основном для получения светостойких полиуретанов. Для этих же целей используется ксилилендиизоцианат. Хорошая светостабильность полиуретанов достигается комбинацией ароматических диизоцианатов с алифатическими, а также использованием ароматических диизоцианатов, в которых изоцианатная группа связана не непосредственно с фенильным ядром, а с какой-либо другой функциональной группой, например сульфо- или карбоксильной [21].

Изоцианаты получают различными методами. Промышленный способ основан на фосгенировании соответствующих диаминов. Диизоцианаты могут содержать примеси (карбамоилхлорид, хлористый водород), к которым весьма чувствительна реакция уретанообразования. Поэтому количество их строго регламентируется (табл. 2) [2, с. 82].

Изоцианаты чрезвычайно реакционноспособны. Ароматические диизоцианаты легко образуют димеры (уретдионы) и тримеры (триизоцианураты). Химические свойства их описаны во многих обзорных статьях и монографиях [9, с. 105; 22], поэтому в настоящей главе подробно не рассматриваются. Димеры и карбодинимиды представляют практический интерес. Уретдион, полученный из

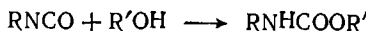
Таблица 2

Свойства применяемых в промышленности диизоцианатов

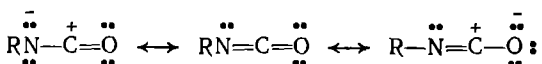
Показатели	2,4-Толуилендиизоцианат с содержанием (в %) 2,4-изомера			1,5-Нафтилендиизоцианат	4,4'-Дифенилметандиизоцианат	1,6-Гексаметилендиизоцианат
	не менее 97,5	80±2	65±2			
Молекулярная масса	174	174	174	210	250	168
Содержание активного вещества, %	99,5	99,5	99,5	99,0	99,5	99,5
Содержание, %, не более гидролизующего хлора	0,01	0,01	0,01	0,01	0,008	0,05
Плотность, кг/м³	0,2	0,2	0,2	0,1	0,01	0,1
Температура, °С плавления	1220	1220	1220	1420	1190	1050
Температура кипения при 1,3 кПа	—	—	—	126,5—127,0	38,8	—
при 0,7 кПа	120±1	120±1	120±1	—	—	—
	—	—	—	—	—	112

2,4-толуилдизауранидатола, используется для вулканизации альдегидных уретановых каучуков [23]. Поликарбодиимиды с алкильными заместителями широко применяются для ингибирования процесса гидролиза полиуретанов сложноэфирного типа. Триизоцианураты в свою очередь отличаются высокой термической и гидролитической стабильностью.

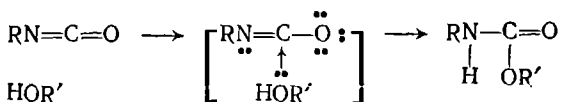
В основе получения любых типов полиуретанов лежит реакция взаимодействия полиизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями:



Эта реакция протекает в результате нуклеофильной атаки гидроксилсодержащих соединений на углеродный атом изоцианатной группы. Действительно, из рассмотрения возможных резонансных структур изоцианатной группы становится очевидным, что атом углерода имеет наименьшую электронную плотность [9, с. 148]

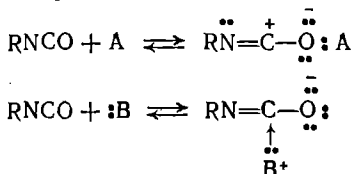


и поэтому реакцию изоцианатов со спиртами (в отсутствие катализаторов) можно изобразить схемой:



Исходя из приведенных резонансных структур изоцианатов, легко объяснить влияние строения реагирующих соединений на реакцию уретанообразования: электроноакцепторные заместители у NCO-группы увеличивают скорость рассматриваемой реакции, а эти же заместители у гидроксилсодержащих соединений понижают ее; соответственно заместители, повышающие нуклеофильность последних оказывают обратное действие.

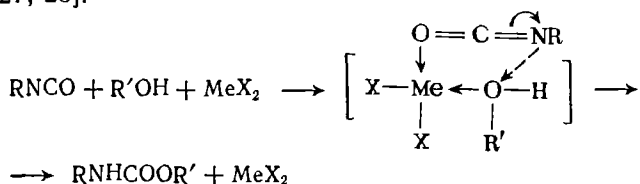
В качестве катализаторов наибольшее применение получили органические производные олова и третичные амины, но могут быть использованы и другие соединения кислого или основного характера:



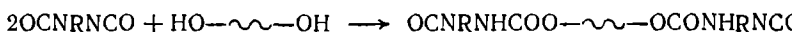
Дибутилдилауринатолово обладает избирательной способностью: в большей степени ускоряет реакцию изоцианата со спиртами, чем с водой и мочевиной, и не промотирует таких побочных реакций, как димеризация и тримеризация изоцианатов.

Механизм катализируемой реакции уретанообразования очень сложен, еще недостаточно изучен и, вероятно, протекает через

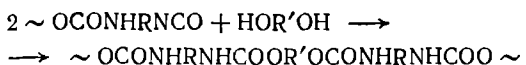
образовании промежуточного активного комплекса [9, с. 156; 24 с. 727; 25]:



Синтез уретановых эластомеров осуществляется одно- или двухстадийным способами. Наибольшее промышленное значение получил последний. Он основан на образовании так называемого преполимера из олигомера и диизоцианата со средней молекулярной массой 3000—5000:

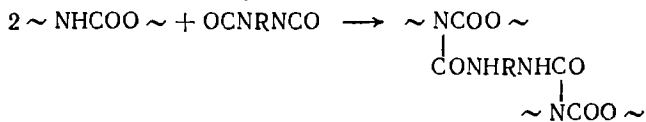


При использовании во второй стадии низкомолекулярных диолов удлинение цепи происходит через образование дополнительных уретановых связей:



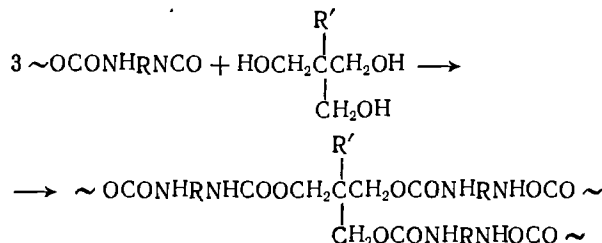
Регулируя соотношение диизоцианат:удлинитель цепи можно получать линейные или пространственно-сшитые эластомеры.

Применяя небольшой избыток низкомолекулярных диолов, как правило, синтезируют вальцуемые каучуки линейной структуры с концевыми гидроксильными группами. В то же время для термоэластопластов используется значительный избыток диолов. Естественно, что при избытке диизоцианата образуются трехмерные структуры преимущественно за счет аллофановых мостиков:

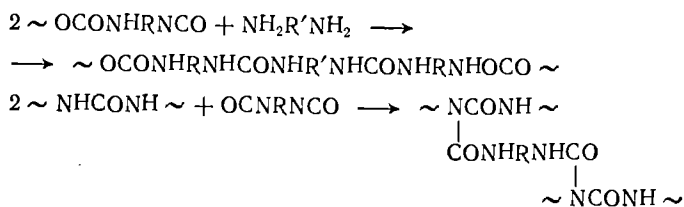


По этой схеме получают эластомеры с широким диапазоном твердости.

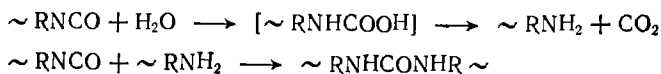
Литьевые полиуретаны с низкой твердостью (менее 60 по Шору А) синтезируют с использованием низкомолекулярных триолов (например, триметилпропана или глицерина):



Если на второй стадии синтеза применить диамин, то можно получить литьевые эластомеры с высокой твердостью (80—97 по Шору А). Удлинение цепи осуществляется с помощью мочевиновых звеньев, а сшивание макромолекул — с помощью биуретовых (соотношение NCO: диамин > 1):



Изоцианаты легко взаимодействуют с водой с образованием замещенных мочевины и двуокиси углерода:



Исходные продукты должны содержать минимальное количество влаги, в противном случае идет нежелательный процесс образования поперечных биуретовых связей, а наличие двуокиси углерода приводит к вспениванию полиуретана. С другой стороны, вводя в реакционную систему определенное количество воды, можно получать так называемые микропористые или микрочастистые литьевые уретановые эластомеры.

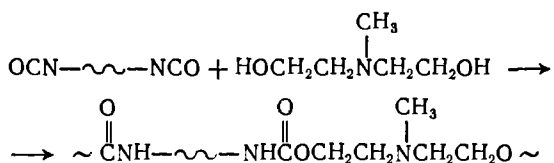
Кроме традиционных способов получения уретановых эластомеров в последнее время разрабатываются новые методы, позволяющие широко варьировать их свойства и в ближайшем будущем значительно расширить ассортимент выпускаемых полимеров этого класса. Одним из таких способов является использование реакции тримеризации для синтеза эластомеров, характеризующихся улучшенными свойствами в динамическом режиме нагружения и сопротивлением тепловому старению [26, 27].

Интересные сведения приводятся по радикальной полимеризации виниловых мономеров с применением в качестве инициаторов биспероксикарбамата (получен из гидроперекиси и преполимера с концевыми изоцианатными группами) [28] или азонитрила (получен также из преполимера и δ, δ' -азобис(δ -цианопентана) [29].

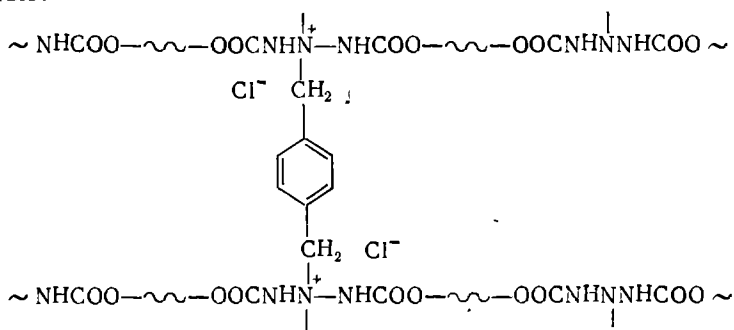
Недавно синтезированы альтернантные блоксополимеры путем радикальной полимеризации стирола с метилметакрилатом или акрилонитрилом с применением в качестве фотосенсибилизатора полимерного дисульфида [30]:



Описаны эластомерные катионные полиуретаны, или так называемые иономеры. Способ их синтеза основан на получении линейного полимера из преполимера и третичного амина по схеме [31]:



Вулканизация такого полиуретана возможна с помощью алкиларилгалогенпроизводных с образованием четвертичных аммониевых оснований. Эластомеры характеризуются хорошей прочностью:



Отличительной особенностью полиуретановых иономеров является способность их образовывать стабильные водные дисперсии.

С целью модификации свойств эластомеров заслуживает внимания также получение катенантных полимеров (взаимопроникающих сеток, ВПС). Этот способ позволяет создать единую пространственно-сшитую систему из двух (или нескольких) химически несовместимых полимеров путем применения различных механизмов сшивания, причем в конечном продукте реализуются свойства исходных полимеров [32].

В соответствии с приведенными схемами синтеза уретановых эластомеров их можно рассматривать как сегментированные, или блокполимеры, в которых эластичный блок представлен олигомерным звеном, а жесткий — полиуретановым.

Различают следующие полимеры в зависимости от соотношения и расположения блоков [33, с. 63]:

а) уретаноудлиненные, полученные реакцией олигомера с диизоцианатом



б) сополимеры с уретановыми сегментами, образованными из диизоцианата и диола



в) уретаносвязанные, сегментированные сополимеры, полученные взаимодействием двух или более олигомеров различной природы с диизоцианатом



полимер I

полимер II

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Независимо от метода получения уретановых эластомеров первой стадией их производства неизменно является сушка исходных олигомеров. Полиэфиры могут быть высушены под вакуумом, в аппаратах с мешалками, периодическим или более эффективным и воспроизводимым непрерывным способами. В последнем случае применяют либо вакуумные пленочные сушилки (температура 100—110°C, остаточное давление 0,7—1,3 кПа), либо сушилки, снабженные соплом, через которое проходит нагретый до 155°C воздух [2, с. 103].

Наиболее полно описано производство литьевых уретановых эластомеров, осуществляемое по периодической или непрерывной схеме, в одну или две стадии. При этом на второй стадии получают преполимеры с концевыми изоцианатными группами. Полиэфиры с содержанием влаги менее 0,05% добавляют к изоцианату при сильном перемешивании с такой скоростью, чтобы в отсутствие катализатора температура реакции не поднималась выше 90—100°C во избежание протекания побочных процессов. Преполимеры из простых полиэфиров достаточно стабильны при длительном хранении (около года) в герметичной упаковке.

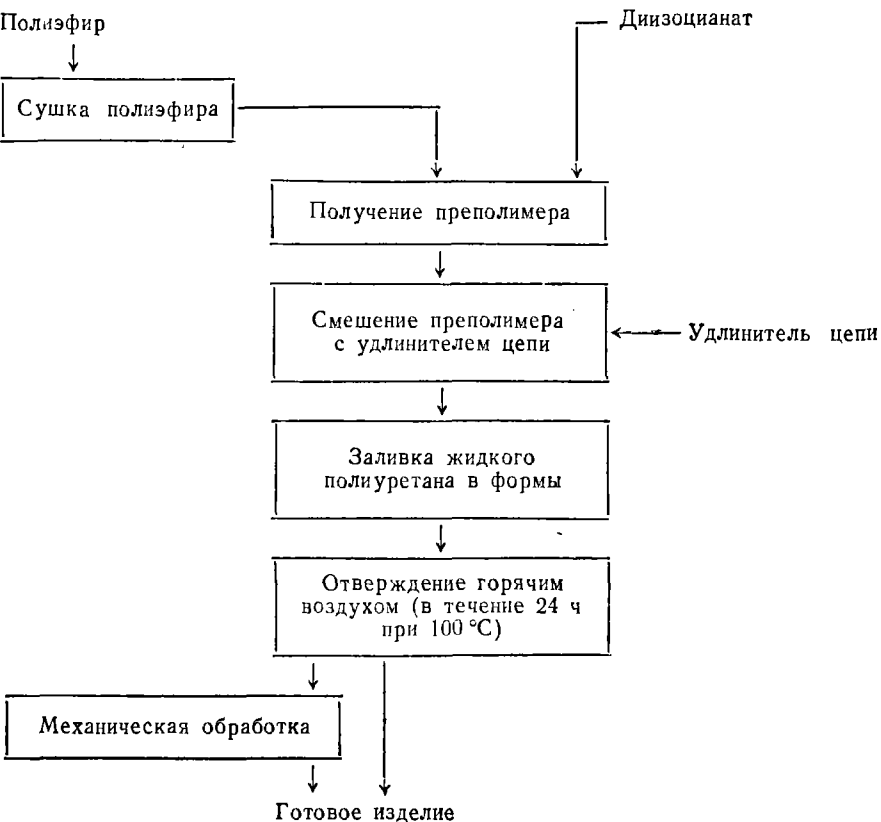
Затем преполимер смешивают с удлинителями цепи. Эта операция проводится в специальных самоочищающихся смесительных головках с высокой скоростью перемешивания (частота вращения мешалки до 30 000 об/мин) в течение 5—15 с, далее реакционная масса поступает в нагретые формы, помещенные на обогреваемые столы (продолжительность пребывания массы в формах 60—10 мин при 100—140°C). Для достижения оптимальных свойств извлеченные из форм изделия подвергаются термостатированию при 100—120°C в течение нескольких часов.

Основной недостаток двухстадийного способа (схема 1) обусловлен использованием высоковязких преполимеров, в связи с чем из реакционной массы довольно трудно удаляются пузырьки воздуха, которые могут служить источником дефектов (раковин, трещин и др.) в готовых изделиях.

При одностадийном способе (схема 2) сушке подвергается смесь не взаимодействующих между собой компонентов: олигомер, катализатор, удлинитель цепи и последним к этой смеси добавляется диизоцианат.

Производство вальцуемых уретановых эластомеров осуществляется также одно- или двухстадийными методами, практически из

Принципальная схема производства изделий из вулканизанов двухстадийным способом

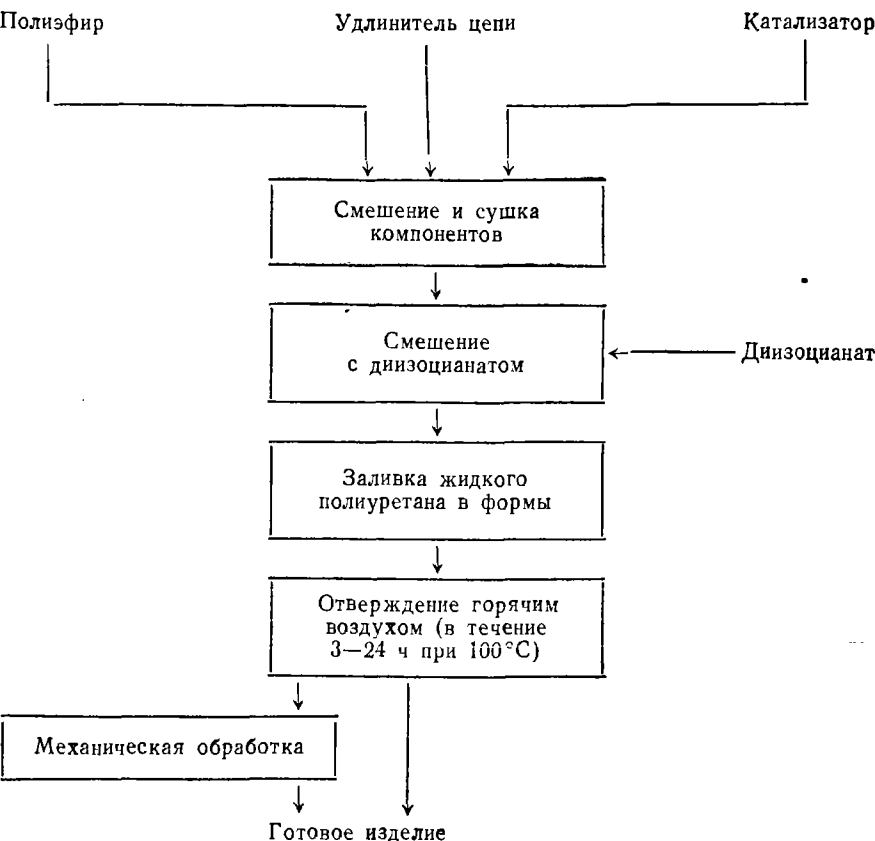


тех же мономеров, что и для литьевых систем. Из них получают преполимеры с концевыми гидроксильными группами, и удлинение цепи достигается добавлением гликолей и дополнительных количеств диизоцианата при общем соотношении $\text{NCO}:\text{OH} < 1$. Молекулярная масса этих полиуретанов $(2+3) \cdot 10^4$, они вполне стабильны при хранении, так как не содержат свободного диизоцианата.

Вальцуемые каучуки выпускаются в виде листов, перерабатываются в изделия в основном прессованием. Эластомеры предельной структуры вулканизуются диизоцианатами (чаще димером ТДИ) или органическими перекисями (перекисью дикумила и др.). Каучуки, содержащие неперекисные связи, могут вулканизоваться серой или перекисями. В этих случаях для достижения хороших свойств требуется применение усиливающих наполнителей.

Типичные уретановые термоэластопласты получают из полибутиленадипината, МДИ и 1,4-бутиленгликоля. Могут быть исполь-

**Принципиальная схема производства изделий
одностадийным литьевым способом**



зованы также простые полиэфиры и другие гликоли. При стехиометрическом соотношении $\text{NCO} : \text{OH}$ — молекулярная масса полимера $(3 \div 4) \cdot 10^4$, или недостатке диизоцианата — молекулярная масса полимера менее $2 \cdot 10^4$, термоэластопласты имеют линейное строение. Эти полимеры получают только по непрерывной схеме. Полиэфир смешивается с диизоцианатом, затем добавляется удлинитель цепи ($90-110^\circ\text{C}$), смесь непрерывно подается на нагретую ленту конвейера. Температура по отдельным зонам конвейера регулируется в пределах $100-130^\circ\text{C}$. После охлаждения полимер гранулируется и хранится в герметически закрытых контейнерах.

Термоэластопласты, предназначенные для конструкционных целей, перерабатываются в изделия на пластавтоматах (в основном шнекового типа) литьем под давлением при $180-215^\circ\text{C}$. Полимеры линейной структуры могут перерабатываться также шприцеванием и каландрованием.

Строение полимерной цепи. Известно, что эластичность полиуретанов в первую очередь определяется природой полимердиола [33, с. 28]. Потеря ее полимерами может быть вызвана кристаллизацией. Именно поэтому желательно, чтобы при комнатной температуре в ненапряженном состоянии полиуретан не кристаллизовался.

Обычно применяемые полиэфиры адипиновой кислоты и гликолей полиметиленового ряда имеют линейную, реже слабоветвленную, структуру и являются кристаллическими при 20°C. Отмечается, что с ростом длины полиметиленового звена склонность к кристаллизации увеличивается (табл. 3).

В результате взаимодействия с диизоцианатами способность полиэтиленадипината кристаллизоваться при комнатной температуре заметно уменьшается, и тогда становится возможным регулировать это свойство молекулярной массой полиэфира и особенно природой диизоцианата. Но даже при оптимально выбранных компонентах сложноэфирные эластомеры меняют твердость в процессе хранения.

В этих случаях целесообразна модификация полимердиола. Вполне оправдал себя способ замены части гликоля (или кислоты) на гликоль (или кислоту) иного строения, что нарушает регулярность структуры полиуретана и тем самым снижает способность его кристаллизоваться. Примером может служить полиэтиленпропиленадипинат. Определенный интерес представляют также политетра- и гексаметиленадипинаты, преимущество которых по сравнению с полиэтиленадипинатом заключается в том, что эластомеры на их основе имеют более низкую температуру стеклования. В последнее время возрос интерес к поликапролактонам [34]. Однако этим полимерам присущи те же недостатки (кристаллизация в ненапряженном состоянии), что и полученным на основе полиэтиленадипината.

Таблица 3

Свойства некоторых сложноэфирных уретановых эластомеров (содержащих 1,5-нафтилендиизоцианат)

Полиэфир	Температура стеклования, °C	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %
Полиэтиленисукцинат	—20	27,3	625
Полиэтиленадипинат	—48	35,0	640
Поли-1,2-пропиленсукцинат	—10	18,0	670
Поли-1,2-пропиленадипинат	—47	22,0	780
Поли-2,3-бутиленадипинат	—33,5	18,0	630
Полигексаметиленадипинат	—70	25,0	610

Из простых полиэфиров политетрагидрофуран представляет наибольший интерес. От рассмотренных полимердиолов его выгодно отличает сочетание низкой температуры стеклования и хорошей гидролитической стабильности. В ряде случаев для производства аморфных уретановых эластомеров применяется полиоксипропиленгликоль.

Полиуретаны на основе кристаллизующихся полиэфиров имеют наибольшее сопротивление разрыву. Высокая механическая прочность их связана со способностью кристаллизоваться и ориентироваться при деформировании. Поэтому естественно, что при сопоставимой плотности энергии когезии прочность кристаллических (или потенциально способных кристаллизоваться при деформировании) полимеров всегда существенно выше, чем аморфных эластомеров. Однако попытки найти связь между температурой плавления кристаллических полиуретанов и такими свойствами, как сопротивление разрыву и раздиру оказались неудачными (табл. 4). Вероятно, объяснение этому факту следует искать в том, что на повышение прочности оказывает влияние только лишь кристаллизация, которая развивается непосредственно в процессе деформирования эластомера. Наглядной иллюстрацией сказанного является сравнение свойств полиуретанов на основе полидиэтилен- и полиэтиленадипинатов: последние кристаллизуются уже при растяжении на 50%.

Для эластомеров на основе простых полиэфиров справедливо сказанное ранее в отношении механической прочности и способности кристаллизоваться при растяжении. Наличие боковых групп в полиэфирах резко снижает способность их к кристаллизации за счет нарушения симметрии изомерных и стереоизомерных структур, что неизменно сопряжено с ухудшением сопротивления разрыву.

Таким образом, изменением природы полимердиола, регулярности построения звеньев молекулярной цепи достигается тот

Таблица 4

Влияние природы полимердиола на некоторые свойства эластомеров (содержащих 1,5-нафтилендиизоцианат)

Полимердиол	Температура плавления, °C	Молекулярная масса полиэфира	Сопротивле- ние разрыву, МПа	Сопротивле- ние раздиру, кН/м
Полиэтиленглутарат	5	1850	40,5	90
Полиэтиленадипинат	50	1800	42,0	105
Полидиэтиленглутарат	29	2300	26,5	30
Полидиэтиленадипинат	4	1850	15,0	20
Политриэтиленадипинат	< 0	1800	26,0	40
Поли-1,2-пропиленадипинат	—	2800	17,5	50
Полиоксипропиленгликоль	45—60	1500	28,0	65
Полиокситриметиленгликоль	26	—	21,0	35
Политетрагидрофуран	34	2600	26,0	45

уровень свойств уретановых эластомеров, при котором они выдерживают значительные деформации.

В ряду сложных полиэфиров температура стеклования уменьшается с ростом соотношения групп $-\text{CH}_2-$ к $-\text{COO}-$; причем видна общая тенденция падения температуры стеклования эластомеров с увеличением содержания метиленовых групп. Характерно, что замена группы $-\text{CH}_2-$ в гликолевом компоненте сложного полиэфира на $-\text{O}-$ не приводит к понижению температуры стеклования [35]. Казалось бы, что в двух звеньях типа $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ большая гибкость последнего явится определяющим фактором для температуры стеклования. Но наличие полярных групп приводит к противоположному эффекту — ужесточению полимерной цепи в результате усиления межмолекулярного взаимодействия.

При рассмотрении свойств эластомеров на основе ароматического (ТДИ) и алифатического (ГДИ) диизоцианатов было показано [36], что с ростом содержания уретановых групп температура стеклования возрастает линейно. Степень же поперечного сшивания в широком диапазоне не оказывает влияния на температуру стеклования [37]. Различия в поведении систем объясняются несомненным влиянием фениленовых групп, соответственно возрастанием жесткости цепи и снижением ее гибкости. В кристаллизующихся уретановых эластомерах введение ароматических групп снижает самопроизвольную кристаллизацию за счет взаимодействия с близлежащими элементами регулярной структуры. Введение жестких звеньев сказывается на температуре стеклования эластомеров, которая для испытанного ряда диизоцианатов: гексаметилен-, толуилен-, фенилен-1,4- и нафтилен- возрастает и становится равной $-67,5$; $-52,5$; $-50,5$ и -17°C [38].

Оценивая роль концентрации эффективных цепей и природы диизоцианата в повышении физико-механических свойств, можно отметить одну характерную особенность. Если сравнивать для эластомеров различного строения сопротивление разрыву и относительное удлинение в эквивалентном температурном интервале выше температуры стеклования, то они практически одинаковы

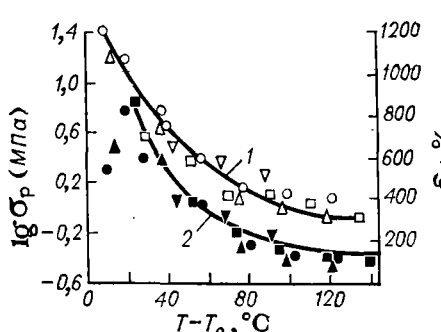


Рис. 1

Зависимость сопротивления разрыву σ_p (1) и относительного удлинения ϵ_p (2) от $T - T_c$ для эластомеров на основе полиоксипропиленгликоля:

□, ■ — 1,6-гексаметилен; ○, ● — 2,4-толуилен; △, ▲ — 1,3-фенилен; ▽, ▿ — 1,5-нафтилендиизоцианат.

(рис. 1) [36, 38]. Иными словами, те факторы, которые повышают температуру стеклования (в данном случае концентрация уретановых групп и природа диизоцианата), повышают также и физико-механические показатели эластомеров. Для аморфных полиуретанов увеличение числа жестких сегментов является до настоящего времени единственно возможным способом улучшения механической прочности.

Кристаллизационная способность полиуретанов зависит прежде всего от склонности к кристаллизации полиэфирного компонента [39]. В сшитых системах кристаллизация также идет преимущественно по полиэфирным сегментам [40].

При сравнении температуры стеклования уретановых эластомеров на основе сложных полиэфиров и олигомердиолов карбоцепной природы установлено, что определяющим является концентрация сложноэфирных групп и водородных связей в полимере.

Интересные исследования были проведены на уретановых эластомерах, составленных из блоков алифатического (кристаллизующегося или некристаллизующегося) и ариленсодержащего полиэфиров [41]. Аморфизованные образцы имеют аддитивное значение температуры стеклования. В этом случае компонент с более низкой температурой стеклования играет роль своеобразного внутримолекулярного пластификатора. Со временем, однако, в аморфных системах происходит разделение компонентов в микросбъемах с последующим изменением характера взаимодействия блоков.

Молекулярные параметры. Молекулярная масса полиуретанов определяется в первую очередь функциональностью полимердиолов, их относительной мольной долей в системе, степенью завершенности реакции и, наконец, условиями ее проведения. Наиболее характерное свойство полиуретанов заключается в том, что удлинение полимерной цепи за счет реакции функциональных групп протекает довольно легко.

Кроме того, в полиуретанах удлинение успешно осуществляется не только на стадии получения преполимеров, но и на стадии отверждения конечного продукта. Несоответствие абсолютных значений молекулярной массы, полученных различными авторами, обусловлено особенностями строения полимеров, а именно наличием устойчивых ассоциатов высокой энергии когезии. Использование таких методов, как светорассеяние, осмометрия, ультрацентрифугирование, химический анализ концевых групп оправдано только для молекулярной массы эластомеров не выше $2,5 \cdot 10^4$. Так, молекулярная масса линейных полиуретанов, определенная вискозиметрически, составила $3 \cdot 10^4$ [42]. Для полиуретанов молекулярной массы $5 \cdot 10^4$ и более можно считать вполне надежными данные спектров ЯМР [43].

Введение жестких сегментов придает полиуретанам эластомерные свойства. Вероятно поэтому и нет необходимости получать полиуретаны большой молекулярной массы.

В последнее время появились исследования, устанавливающие зависимость между энергией когезии различных групп полимера,

гибкостью его цепей и важнейшими физико-механическими свойствами. В блокполиуретанах, где в качестве эластичного сегмента использован преполимер политетрагидрофурана и толуилendiизоцианата, кристаллизация его затруднена из-за наличия в цепи уретановых звеньев, а также второго кристаллического блока — полиэтиленсебагината [41]. При низкой молекулярной массе политетрагидрофурана (вплоть до $2 \cdot 10^3$) не наблюдается увеличения степени кристалличности сополимера. Резкое возрастание последней при увеличении молекулярной массы полиэфира объясняется кристаллизацией эластичного сегмента наряду с блоком, образованным полиэтиленсебагинатом.

Модификация политетрагидрофурана бутандиолом приводит к падению эластичности блоксополимеров при 20°C вследствие возросшей жесткости полимерной цепи (увеличения концентрации уретановых групп и связанного с этим усиления межмолекулярного взаимодействия) [44]. С увеличением молекулярной массы кристаллического блока в сополимере наблюдается повышение напряжения при удлинении и твердости полимера.

Ниже приведены свойства уретановых блоксополимеров (образцы I и II), содержащих соответственно эластичный блок ($M_{\text{эл}} = 4,5 \cdot 10^3$) из политетрагидрофурана и политетрагидрофурана, модифицированного 1,4-бутандиолом, и кристаллический блок из полиэтиленсебагината различной молекулярной массы:

Молекулярная масса кристаллического блока $M_{\text{кр}} \cdot 10^3$	1,4	1,66	2,58
Степень кристалличности, %			
образец I	19	36	43
образец II	20	33	37
Напряжение при удлинении 100 %, МПа			
образец I	1,9	2,0	2,5
образец II	1,4	1,7	2,9
Сопротивление разрыву, МПа			
образец I	14,0	11,5	17,7
образец II	18,5	25,5	34,0
Относительное удлинение, %			
образец I	1270	1260	1120
образец II	1010	1010	870
Эластичность по отскоку, %			
образец I	53	52	48
образец II	27	25	29
Твердость по Шору А			
образец I	67	77	85
образец II	77	80	81
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$			
образец I	-48	-50	-50
образец II	-23	-29	-30

Характерно, что сопротивление разрыву модифицированных бутандиолом полимеров намного выше прочности немодифицированных образцов благодаря взаимодействию уретановых групп в прилежащих к кристаллическим блокам аморфных участках. С возрастанием молекулярной массы блоков повышается степень

упорядоченности полимера, и при молекулярной массе их более $1 \cdot 10^3$ блоки могут кристаллизоваться [45, 46]. В системах на основе сложных полиэфиров модификация бутандиолом сказывается не так существенно на температуре стеклования, как это было замечено ранее для сегментов, содержащих простые полиэфиры.

При изменении молекулярной массы полиэтиленадипината от $1 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^3$ температура стеклования понижается от -19°C до -34°C , соответствующие значения температуры стеклования модифицированных уретановых эластомеров составляют -20°C и -32°C [47]. Уменьшение молекулярной массы полиэфира не только повышает температуру стеклования эластомера, но и заметным образом сказывается на ухудшении физико-механических свойств. Оставляя постоянной молекулярную массу полиэфира и увеличивая плотность поперечного сшивания, можно получить некристаллизующиеся эластомеры, свойства которых приведены ниже:

Молекулярная масса полиэфира $M \cdot 10^{-3}$	1,62	2,9	1,62	2,37
Условно-равновесный модуль, МПа	1,34	1,34	2,46	2,49
Скорость кристаллизации, %/ч при -10°C	0,49	6,6	Не кристаллизуется	4,8
при -30°C	0,20	19,0	То же	9,6
Полупериод кристаллизации, мин				
при -10°C	215	30	»	25
при -30°C	470	8	»	10
Глубина кристаллизации, %				
при -10°C	2,4	4,0	»	2,5
при -30°C	2,0	3,0	»	1,9

Однако сопротивление разрыву таких полиуретанов вдвое меньше по сравнению с кристаллизующимися полимерами [47, 48].

Влияние молекулярных характеристик исходных полимердиолов на свойства эластомеров наименее изучено.

Заслуживают внимания данные рассмотрения зависимости молекулярно-массового распределения бифункционального преполимера различной полидисперсности и распределения цепей между узлами разветвления в реакциях образования трехмерных структур [49]. Весьма неожиданным оказалось влияние молекулярной массы в диапазоне $(2,3 \div 5,0) \cdot 10^4$ сегментированных эластомеров на температуру стеклования, сопротивление многократным деформациям, раздиру и гистерезис. Вероятно, причину аномального поведения этих систем следует искать в реструктурировании и упорядочении самих сегментов [50].

Особо важное значение имеет установление связи молекулярных параметров эластомеров с физико-механическими свойствами. Такие исследования были проведены на модельных образцах уретанового каучука, приготовленных из индивидуальных фракций

политетрагидрофурана молекулярной массы от 500 до 6000 (коэффициент полидисперсности близок к 1,1) и из смеси фракций определенного состава с коэффициентом полидисперсности от 1,08 до 3,78 (молекулярная масса около 1000) [51]. С ростом молекулярной массы политетрагидрофурана (970—5360) наблюдается закономерное смещение температуры минимума эластичности в направлении отрицательных температур, что обусловлено снижением концентрации полярных и особенно ароматических групп в молекулярной цепи. Высокая эластичность полимера с молекулярной массой полимердиола 5360 связана с резко выраженной склонностью его кристаллизоваться. В области температур, соответствующих кристаллическому состоянию, значение условно-равновесного модуля достигает 50,0 МПа, в то же время выше температуры плавления значение модуля падает до 1,0 МПа.

Из исследованных каучуков лучшими эластическими свойствами в широком интервале температур обладает полимер, полученный из политетрагидрофурана молекулярной массы 1000. Для этого состава изучалось влияние полидисперсности полимердиола на свойства каучука и его вулканизатов. Естественно, что более высокий уровень эластичности имеют полимеры, содержащие значительное количество высокомолекулярных фракций. В области положительных температур эластичность по отскоку является функцией полидисперсности полиэфира (рис. 2). Падение эластичности полимеров с увеличением коэффициента полидисперсности объясняется увеличивающейся нерегулярностью в распределении уретановых групп по цепи. Для полимеров, полученных на основе механической смеси каучуков, на температурной зависимости эластичности по отскоку появляются характерные для блокполимеров две области переходов. Нерегулярность физических узлов и химических поперечных связей при значениях

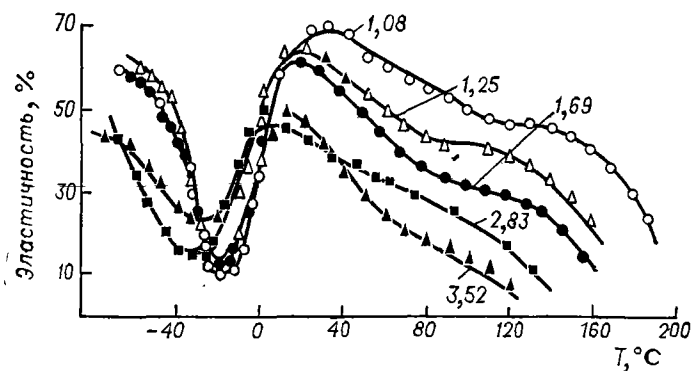


Рис. 2
Температурная зависимость эластичности по отскоку для уретановых эластомеров с различными значениями $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ политетрагидрофурана.

Таблица 5

Влияние полидисперсности полнитетрагидрофурана на свойства уретанового каучука и его вулканизатов

Полидисперсность полиэфира	Молекулярная масса фракций	Молекулярная масса полнэфира	Температура стеклования, °С	Скорость кристаллизации, %	Напряжение при удлинении 100%, МПа	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %
1,08	970	970	-52	Не кристаллизуется	3,3	29,0	625
1,18	970	970	-53	То же	3,2	26,0	530
1,25	1360 + 680	970	-52	»	2,8	30,0	535
1,69	2070 + 490	980	-54	»	3,7	26,0	520
2,39	3300 + 490	980	-56	0,09	4,4	29,0	465
2,83	4660 + 510	1060	-57	0,25	4,8	17,0	390
3,52	5360 + 490	1010	-60	Кристаллизуется при охлаждении	6,7	19,0	380
3,78	6300 + 500	1010	-64	То же	7,8	18,7	300

коэффициента полидисперсности выше 1,69 отрицательно сказывается на механической прочности вулканизатов (табл. 5).

Синтез сегментированных или блокполиуретанов, как и соответствующая реакция диизоцианата и низкомолекулярного диола (жесткий сегмент), осуществляется посредством конденсационной полимеризации. Это неизбежно выражается в широком молекулярно-массовом распределении как сегментов, так и полимера в целом [52, 53]. В связи с этим заслуживают внимания данные по влиянию молекулярно-массового распределения на свойства сегментированных полиуретанов [54]. Объектами исследования служили системы, в которых действие водородных связей было сведено к нулю, так как наличие их могло затруднить трактовку экспериментальных результатов. Молекулярная масса эластичного сегмента менялась от 1003 до 1744. Полидисперсные жесткие сегменты получались ступенчатой реакцией 1,4-бисхлорформиата и пиперазина. Полиуретан затем синтезировали из предварительно сформированных жестких и полиэфирных сегментов. Учитывая, что промышленный полнитетрагидрофуран, использованный авторами, имел широкое молекулярно-массовое распределение, образцы с узким молекулярно-массовым распределением готовились из отдельных фракций.

Из данных спектров релаксации было установлено, что молекулярно-массовое распределение сегментов не сказывается на температурном переходе, обусловленном локальным движением метиленовых групп эластичного сегмента, температура стеклования которого определяется содержанием жесткого блока, а не молекулярно-массовым распределением. Но при идентичных составах полимеры с узким молекулярно-массовым распределением характеризуются более высокой температурой стеклования, что, вероятно, объясняется лучшим разделением фаз и кристаллизацией.

Таким образом, даже те немногочисленные данные, приведенные здесь, убедительно свидетельствуют о том, что молекулярно-массовое распределение жесткого блока в сегментированных уретановых эластомерах не менее важный молекулярный параметр, чем содержание жесткого блока или его молекулярная масса.

Пространственная структура. Изучение параметров пространственной структуры полиуретанов важно с той точки зрения, что дает возможность прогнозировать свойства для различного деформационного режима [36]. Для уретановых эластомеров целесообразно применять в качестве определяющего параметра сетчатого строения концентрацию эффективных цепей [55]. Если поперечные связи короткие, то две цепи сетки приходится на одну сшивку. В полиуретанах, однако, такое соотношение не всегда соблюдается, так как для образования поперечной структуры довольно часто применяются протяженные функциональные молекулы.

Природа поперечных связей в эластомерах оказывает значительное влияние на их физико-механические свойства. Так, аллофановые и биуретовые структуры придают полиуретанам сочетание высокой твердости и эластичности [56]. Уретановые связи характеризуются улучшенной термической стабильностью по сравнению с двумя предыдущими структурами. При вулканизации уретановых каучуков серой образуется лабильная сетка, способная к перестройке при воздействии напряжений. Серные вулканизаты, как правило, имеют высокие значения сопротивления раздиру [57]. Относительно прочные C—C-связи снижают у эластомеров остаточные деформации.

Для эластомеров с уретановой поперечной связью получена экстремальная зависимость сопротивления разрыву от concentra-

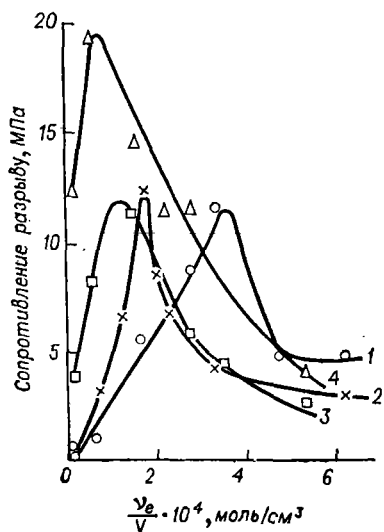


Рис. 3

Зависимость сопротивления разрыву от концентрации эффективных цепей уретановых эластомеров:

1 — полидиэтиленсукцинатуретан; 2 — полидиэтиленадипинатуретан; 3, 4 — полидиэтиленсебацинатуретан; образец испытан через 2 недели (3) и через 10 мес. (4).

Таблица 6

Влияние концентрации эффективных цепей на относительное удлинение уретановых эластомеров

Концентрация эффективных цепей $\frac{v_e}{V} \cdot 10^4$, моль/см ³	Относительное удлинение, %		
	полиднэтиленсукцинат	полиднэтилен- адипнат	полиднэтилен- себацинат
0,5	Свыше 3300	2400	650
1,3	1000	810	580
2,0	750	600	400
3,0	500	400	325
4,0	410	300	225
5,0	380	225	200

ции эффективных цепей [42]. Очевидно, в области малых концентраций поперечные связи препятствуют вязкому течению полимера и тем самым способствуют ориентации цепей и возрастанию прочности. Но, начиная с некоторой концентрации эффективных цепей, подвижность звеньев ограничивается, вследствие чего сопротивление разрыву уменьшается (рис. 3).

Наиболее гибкие цепи при деформации растяжения легко ориентируются и кристаллизуются. В ориентированном же состоянии решающую роль играет энергия когезии. Образование в системе поперечных связей ограничивает сегментальное движение, что отражается на резком падении относительного удлинения (табл. 6).

Когда сетка полиуретана подвергается деформации растяжения, то противодействие внешнему напряжению оказывают ориентированные участки между сшивками. «Оборванные» цепи релаксируют независимо от приложенного напряжения. При строгом соблюдении требований по функциональности исходных соединений обычно получается уретановый эластомер с пространственной структурой, близкой к идеальной. Но в реальных системах наблюдаются отклонения от оптимально сформированной сетки. Возникают полусвязанные и даже вообще свободные цепи, создающие неэффективную часть сетки [58]. Здесь уместно еще раз напомнить данные по сопротивлению разрыву полиуретанов на основе полиоксипропиленгликолей. Несомненно, что низкие физико-механические показатели этих полиуретанов есть следствие нерегулярности структуры и отсутствия обратимой кристаллизации при растяжении. Кроме того, промышленный полиэфир молекулярной массы 2000 обычно содержит 4—5% (мол.) монофункциональных молекул, образующих не несущие нагрузки цепи и золь-фракцию полимеров [33, с. 33]. Наличие монофункциональных соединений в пространственной структуре уретановых эластомеров влияет не только на изменение соотношения эффективных и неэффективных цепей, но в некоторой степени определяет молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение сегментов. При этом свободные

концы цепей оказывают своеобразное пластифицирующее действие. При сравнимой степени поперечного сшивания золь-фракция в полимерах с оборванными цепями приблизительно одинакова.

Пока нет объяснения тому факту, что сетка эластомера, содержащего полусвязанные и свободные цепи, релаксирует намного быстрее бездефектной сетки [58].

Весьма существенна роль пространственной структуры в сегментированных уретановых эластомерах. Высокополярные группы образуют довольно прочную физическую сетку в основном за счет водородных связей. Результирующее действие от их введения в полимер — увеличение межцепного взаимодействия. С ростом концентрации полиуретановых и полимочевинных сегментов происходит значительное увеличение напряжения при удлинении эластомера. Используя принцип направленного сочетания сегментов различной природы, можно получить не только высокомодульные эластомеры, но и сохраняющие высокие механические свойства при повышенной температуре (табл. 7) [59].

Естественно, что сегментированные эластомеры могут иметь трехмерную структуру. Однако увеличение концентрации химических поперечных связей неизбежно уменьшает взаимодействие в жестких сегментах, а последнее влечет за собой снижение твердости, механической прочности и разрывного удлинения. Особенности пространственной структуры этих полимеров определяют поведение их при воздействии температуры. При повышенных температурах сетка разрушается, и эластомеры проявляют все признаки термопластичности.

В настоящее время многими исследователями принята точка зрения, что важнейшие свойства линейных и слабосшитых эласто-

Таблица 7

**Свойства сегментированных уретановых эластомеров
(полиэтиленадипинат, толуилендинизоцианат
3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан и 1,4-бутандиол)**

Полимер *	Молекулярная масса полиэфира	Напряжение при удлинении 300%, МПа		Сопротивление разрыву, МПа		Относительное удлинение, %		Сопротивление раздиру, кН/м		Твердость по Шору А
		20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	
I	1000	20,0	9,5	64,0	6,0	445	300	69	36	85
	1300	13,0	9,0	50,0	5,0	460	200	85	30	80
II	1000	29,5	10,8	57,6	14,0	450	380	120	55	97
	1300	18,5	9,0	42,0	13,0	430	375	110	45	91
III	1000	15,5	6,0	42,5	6,5	630	385	90	55	96
	1300	13,0	9,5	42,0	5,0	540	520	90	50	90

* Полимер I синтезирован без добавления низкомолекулярного диола. В полимере II жесткие блоки, образованные толуилендинизоцианатом и 1,4-бутандиолом, были синтезированы отдельно и затем введены в систему. В полимер III добавлена смесь толуилендинизоцианата и аддукта 1,4-бутандиола, в котором OH-группы «закрыты» диизоцианатом.

меров объясняются микрофазным разделением составляющих полимерную цепь сегментов. В термодинамически несовместимых системах, где явно различимы две фазы, жесткие сегменты образуют домены, распределенные в матрице гибкого полиэфира [60, 61].

Изучение строения сегментированных полиуретанов позволило по-новому подойти к оценке их сложной морфологии. Диапазон концентрации эффективных цепей, равный $(0,5 \div 17,0) \cdot 10^{-4}$ моль/см³, обусловлен в основном природой низкомолекулярного диола, и следовательно, природой жесткого блока [46, 62, 63]. Жесткие блоки, введенные в полиуретан на основе аморфного полидиэтиленадипината, оказывают значительное усиливающее действие. Если несегментированный полимер (или с малым содержанием жесткого блока) имеет сопротивление разрыву не более 4,5 МПа и твердость 65 по Шору А, то после создания жесткого сегмента соответствующие показатели достигают значений 12,5 МПа и 90 по Шору А.

В уретановых термоэластопластах характер взаимодействия блоков определяет поведение их в широком температурном интервале. Связи уретан-уретан (преимущественно жесткий блок) и уретан-полиэфир обуславливают различный механизм взаимодействия сегментов, причем последний тип связи существенным образом изменяет сегментальную подвижность тех участков полиэфира, которые находятся в непосредственной близости от уретановых сегментов [54, 63]. Тем не менее, подвижность эфирных групп не подавляется полностью. Поэтому времена релаксации увеличиваются за счет того, что с возрастанием протяженности гибкого сегмента все большая часть эфирных групп выходит из сферы действия уретановых доменов. В самих жестких блоках только отдельная фаза образует кристаллиты, аморфная же проявляет достаточную подвижность.

Физико-механические свойства. Структура полиуретанов определяет все важнейшие их свойства. Только в уретановых эластомерах достигаются высокие напряжения при деформации растяжения и сжатия без введения наполнителей [2, с. 195].

Для типичных литевых, вальцуемых и термопластичных эластомеров характерен высокий уровень физико-механических свойств (табл. 8). Литевые эластомеры остаются непревзойденными в условиях эксплуатации при высоких и низких температурах. Термоэластопласты имеют лучшее сопротивление раздиру по сравнению с вальцуемыми каучуками.

В динамических условиях испытания полиуретанов наблюдается падение напряжения при удлинении, т. е. жесткие полиуретановые (или полимочевинные) сегменты ведут себя подобно активным наполнителям [64].

В последнее время особое внимание уделяется изучению структурных факторов, влияющих на усталостную прочность, механические потери (гистерезис) и теплообразование полиуретанов [65, 66].

Физико-механические свойства основных типов уретановых эластомеров

Показатели	Литьевые		Вальцуемые		Термо-эласто-пласты
	сложные полиэфирсы	простые полиэфирсы	сложные полиэфирсы	простые полиэфирсы	сложные полиэфирсы
Напряжение при удлинении 300%, МПа	4,0—30,0	8,0—30,0	2,0—22,0	3,0—20,0	9,0—30,0
Сопротивление разрыву, МПа	30,0—60,0	30,0—50,0	20,0—38,0	20,0—35,0	30,0—50,0
Относительное удлинение, %	400—650	300—600	300—650	350—550	400—550
Сопротивление раздиру, кН/м	30—130 *	90—130 *	30—90	45—60	70—130
Твердость, Шор А	55—98	70—98	60—90	60—70	80—98
Эластичность по отскоку, %	30—50	35—55	25—40	35—45	30—45
Сопротивление истиранию, мм ³	40—100 **	110—435 ^{3*}	50—75	50—80	20—40 **

* По Грэйвзу.

** По Шопперу.

^{3*} NBS индекс, в %.

При использовании в качестве удлинителя цепи 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана получают эластомеры с высоким сопротивлением раздиру, причем лучшие результаты достигаются в системах с отношением диамин:преполимер близким к 1. Отчасти это объясняется возникновением большего числа водородных связей, увеличивающих когезионную прочность полимера, что, однако, сопровождается ростом потерь: уже при первом цикле деформации полимочевин — сегментированных уретанов реализуется до 90% всех потерь на гистерезис.

Для решения проблемы создания полиуретанов с высокой усталостной прочностью традиционный подход, основанный на анализе критических разрывных характеристик, неприемлем. Более эффективным оказалось математическое моделирование систем с учетом особенностей молекулярной структуры полимера [67]. В этом случае полимер можно подвергать относительно низким деформациям, и, следовательно, изучать менее дефектную сетку.

Структура литьевых эластомеров, полученных с применением диаминов, сложна (ароматические кольца, биуретовые звенья и водородные связи). Очевидно, связи с наименьшей потенциальной энергией диссоциации и обусловят пределы деформирования полимера. Экспериментально определенная мольная энергия активации диссоциации биуретовых звеньев составляет около 192 кДж/моль, а энергия диссоциации связи C—N в отсутствие разветвления (биуретов) 338 кДж/моль. Из этого можно сделать

Таблица 9

Сопротивление многократным деформациям литьевых уретановых эластомеров (политетрагидрофуран, толуиленизоцианат, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан)

Молекулярная масса преполимера	Мольное отношение диамина : преполимер	Максимальная деформация сетки	Число циклов до разрушения	Молекулярная масса преполимера	Мольное отношение диамина : преполимер	Максимальная деформация сетки	Число циклов до разрушения
990	0,93	1,58	230	990	1,00	1,00	39 000
990	0,93	2,07	97	990	0,90	1,00	9 800
2010	0,94	2,33	261	990	0,87	1,00	5 500
2010	0,94	2,83	149	990	0,87	0,83	14 000
2010	0,98	3,41	56				

вывод, что в уретановых эластомерах исключительно важны взаимодействия в сегментах идентичной структуры [52]. При наличии ароматических компонентов образуются домены, особую роль в которых играют водородные связи. Взаимодействие агрегатов типа изоцианат — удлинитель цепи — изоцианат неизмеримо выше, чем в гибком (полиэфирном) сегменте. Такие агрегаты можно рассматривать как поперечные связи с соответственно меньшей энергией диссоциации.

Одним из важных свойств полиуретанов является способность выдерживать значительные деформации до начала развития процесса разрушения (табл. 9).

Таким образом, эффект от введения диамина в эластомер заключается не в создании поперечных структур, а в агрегировании жестких и эластичных сегментов.

Однако многие вопросы, связанные с динамической выносливостью уретановых эластомеров, еще не выяснены, и решение их возможно при глубоком исследовании структуры и особенно морфологии составляющих эластомер сегментов [67, 68].

Области применения. Ранее уже упоминалось, что в наибольшем объеме потребляются литьевые полимеры. Это связано с тем, что из них изготавливаются крупногабаритные изделия самого широкого ассортимента. К последним относятся массивные шины для внутриводского, в том числе и монорельсового транспорта, подушки гусениц тракторов, валы для различных отраслей машиностроения (длиной до нескольких метров), подушки в металлообрабатывающей промышленности для гибки, вытяжки и формовки листового металла (массой до тонны и более) и многие другие.

Малогабаритные изделия из литьевых эластомеров (массой — 100—500 г) легко изготавливаются на современном полностью автоматизированном оборудовании методом свободного литья по непрерывной схеме. К таким изделиям относятся бесшумные шестерни, приводные ремни различных типов, например плоскозубчатые — для электронносчетных и пишущих машин. Однако

Основным назначением литьевых полиуретанов остается использование их как конструкционных материалов в многочисленных деталях машин.

Во всех перечисленных областях применения реализуются главным образом высокие показатели модуля, прочности, твердости и в ряде случаев — маслостойкость полиуретанов. По сопротивлению истиранию изделия из полиуретанов превосходят примерно в 10 раз изделия из натурального каучука.

Имеется также большая потребность и в износостойких литьевых полиуретанах с твердостью по Шору А 10—40. В СССР низко модульные полимеры вытеснили все ранее применяемые материалы для изготовления печатных валиков полиграфических машин, срок службы которых превышает срок службы валиков из бутадиен-нитрильных резин более чем в 10 раз.

Только на основе литьевых некристаллизующихся полиуретанов сложноэфирной природы удалось получить прозрачные, оптически чувствительные полимеры с модулем Юнга от 1 до 10^3 МПа. Эти полиуретаны успешно используются для изучения распределения напряжений. Например, применение их в модельных конструкциях для определения давления горных пород на шахтные крепления позволяет повысить безопасность работы шахтеров.

В настоящее время большое значение приобрели микроэластомеры. Уступая в прочности монолитным литьевым эластомерам (не выше 4,0—6,0 МПа), они обладают хорошим эластическим восстановлением и низкой остаточной деформацией сжатия, что и определило применение их в качестве амортизаторов. Особенно широко эти полиуретаны используются для изготовления низа обуви. Из литьевых материалов готовят одно- и двухкомпонентные композиции с целью получения из них маслостойких покрытий.

Для серийного производства мелких деталей оказались незаменимыми уретановые термоэластопласты вследствие возможности переработки их современными скоростными методами литья под давлением или экструзией на оборудовании промышленности пластмасс. Таким способом перерабатываются высокомодульные эластомеры, используемые в качестве конструкционных материалов. К изделиям из них относятся детали для автомобилей (твердость по Шору А 85—95): сферические подшипники рычагов переключения скоростей, подшипники рулевой колонки, шайбы под концевые подшипники. Термоэластопласты с высокой твердостью пригодны также для уплотнения пневматических и гидравлических устройств, изготовления бесшумных шестерен, сильфонов, деталей низа обуви. Термопласты с молекулярной массой менее 20 000 растворимы и применяются для изготовления клеев, которые обладают уникальным свойством — прочно склеивать любые виды натуральной и искусственной кожи.

Вальцуемые уретановые эластомеры применяются в резинотехнической промышленности, причем вследствие возможности переработки их по типу углеводородных каучуков методом прессо-

ания возникает возможность использования имеющегося на предприятиях оборудования.

Из вальцуемых каучуков изготавливают в основном изделия сложного профиля, которые трудно получить по другой технологии. К ним можно отнести тонкостенные гибкие шланги, некоторые детали для автомобильной промышленности и горной техники, ведущие ролики в звукозаписывающих устройствах и другие.

Авторами приведены лишь некоторые примеры практического использования уретановых эластомеров, но и они свидетельствуют о том, что в настоящее время трудно назвать такую отрасль промышленности, которая не нуждалась бы в полиуретанах. И, несмотря на то, что стоимость их в 2—4 раза выше стоимости других каучуков и резин, применение полиуретановых эластомеров уже сейчас экономически выгодно вследствие высокого уровня физико-механических свойств и значительного увеличения срока службы изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wyman R. J. *Rubb. World*, 1973, v. 168, № 6, p. 37—43.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. под ред. Н. П. Апухтиной. Л., «Химия», 1973. 304 с.
3. Kallert W. *IRI*, 1968, v. 2, № 1, p. 26—28; 45—46.
4. Smith C. H. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Developm.*, 1965, v. 4, № 1, p. 9—15.
5. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Пер. с англ. Л., «Химия», 1970. 448 с.
6. Meerwein H. D., Delfs, Morshel H. *Angew. Chem.*, 1960, v. 72, № 24, p. 927—1006.
7. Уретановые эластомеры. Под ред. Н. П. Апухтиной, Л. В. Можухиной, Л., «Химия», 1971. 208 с.
8. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М. «Химия», 1966. 331 с.
9. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. под ред. С. Г. Энтелиса. М., «Химия», 1968. 470 с.
10. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. М., «Мир», 1974. 614 с.
11. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Апухтина Н. П. и др. *Высокомолекулярное соединение*, 1967, т. А9, № 9, с. 1871—1875.
12. Тютюнджан И. П., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г. *Высокомолекулярное соединение*, 1975, т. А17, № 1, с. 209—211.
13. Verdol J. A., Ryan P. W., Carrow D. J. e. a. *Rubb. Age*, 1966, v. 98, № 7, p. 57—64.
14. Спиринов Ю. Л., Липатов Ю. С., Грищенко В. К. и др. *Высокомолекулярное соединение*, 1968, т. А10, № 2, с. 263—269.
15. Vogt H. C., Davis P. R. *Polym. Eng. a. Sci.*, 1971, v. 11, № 4, p. 312—319.
16. Маличенко Б. Ф. Автореф. докт. дисс. Киев, ИХВС, 1972. 36 с.
17. Андрианов К. А., Макарова Л. И. *Высокомолекулярное соединение*, 1961, т. 3, № 7, с. 966—970.
18. Сметанкина Н. П., Карбовская Л. Е., Мирян Н. И. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев., «Наукова думка», 1971, вып. 8, с. 151.
19. Козюков В. П., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. «Успехи химии», 1973, т. 42, № 8, с. 1451—1480.
20. Muller E. *Angew. makromol. Chem.*, 1970, Bd. 14, S. 75—86.
21. Ulrich H. J. *Elastoplast.*, 1971, v. 3, p. 97—111.
22. Фриш К., Вогт Х. В кн.: Химические реакции полимеров. Т. 2. Под ред. Е. Феттеса, Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина, М., «Мир», 1967, 536 с.

23. Kallert W. Kaut. u. Gummi, 1966, Bd. 19, № 6, S. 363—371.
24. Saunders J. H. In: Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. Part II. Ed. J. P. Kennedy, E. G. M. Tornqvist, N. Y. — London, Intersci., 1969, ch. 8, p. 1044.
25. Энтелис С. Г., Нестеров О. В. «Успехи химии», 1966, т. 35, № 12, с. 2178—2203.
26. Петров Г. Н., Ратнопорт Л. Я., Коган Ф. С. Высокомол. соед., 1969, № 11, с. 828—832.
27. Петров Г. Н., Ратнопорт Л. Я. и др. Авт. свид. СССР 314778, 1969; Бюлл. изобр., 1971, № 28.
28. Estes O. M., Cooper S. L., Tobolsky A. V. J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1970, v. IV, № 2, p. 313—366.
29. Furukawa J., Takamori S., Jamashita S. Angew. makromol. Chem., 1967, Bd. 1, S. 92—98.
30. Fildes F. J. T., Tobolsky A. V. J. Polym. Sci., 1972, A1, v. 10, № 1, p. 151—161.
31. Dieterich D., Keberle W., Witt H. Angew. Chem., 1970, Bd. 82, № 2, p. 53—63.
32. Klempner D., Frisch H. L., Frisch K. C. J. Elastoplast., 1971, v. 3, p. 2—13.
33. Advances in Polyurethane Technology. Ed. J. M. Buist, H. Gudgeon. London — Amsterdam, Elsevier Publishing Company Ltd., 1970. 311 p.
34. Magnus G., Dunleavy R. A., Critchfield F. E. Rubb. Chem. a. Techn., 1966, v. 39, № 4, part II, p. 1329—1337.
35. Мюллер Б. Е., Анухтина Н. П., Клебанский А. Л. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 7, с. 1330—1333; Myuller B. E., Anukhtina N. P., Klebanskii A. L. Vysokomol. Soed., 1964, VI, № 2, p. 329—333.
36. Smith T. L., Magnusson A. B. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 391—416.
37. Havlik A. J., Smith T. L. J. Polym. Sci., 1964, A II, p. 539—586.
38. Smith T. L., Magnusson A. B., J. Appl. Polym. Sci., 1961, v. 5, № 15, p. 218—325.
39. Губанов Э. Ф., Синайский А. Г., Анухтина Н. П. и др. ДАН СССР, 1965, т. 163, № 5, с. 1151—1154.
40. Васильев Б. В. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
41. Тейтельбаум Б. Я., Ягфаров М. Ш., Аношина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1971, т. A13, № 10, с. 2291—2297.
42. Карась Л. Я., Тазер А. А. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 891—896.
43. Chokki Ja. e. a. Makromol. Chem., 1972, Bd. 153, № 6, S. 189—200.
44. Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Анухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1971, с. A13, № 3, с. 570—573.
45. Nih D. S., Cooper S. L. Polym. Eng. a. Sci., 1971, v. 11, № 5, p. 368—376.
46. Черкасова Л. А., Сидорович Е. А., Анухтина Н. П., Марей А. И. Высокомол. соед., 1972, т. A14, № 4, с. 735—740.
47. Анухтина Н. П., Марей А. И., Новикова Г. Е., Мюллер Б. Е. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 6, с. 1117—1121.
48. Bamford C. M., Jenkins A. A. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 6, p. 907—931; 932—942.
49. Еврешинов В. В., Романов А. К., Энтелис С. Г. Высокомол. соед., 1973, т. B15, № 5, с. 315—316.
50. Schollenberger C. S., Dinbergs K. J. Elastoplast. 1973, v. 5, № 5(4), p. 222—251.
51. Лукина Н. Е., Мюллер Б. Е., Анухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1974, т. B16, № 1, с. 3—8.
52. Bonart R. J., Morbitzer L., Hentze G. J. Macromol. Sci., Physics, 1969, v. 3, p. 339—358.
53. Morton M. Adv. Chem. Sci., 1972, v. 99, p. 490—509.
54. Ng H. N., Allegranza A. E., Seymour R. W. e. a. Polymer, 1973, v. 14, № 6, p. 255—261.
55. Cluff E. F., Gladding E. K., Parizer R. J. Polym. Sci., 1960, v. 45, № 146, p. 341—345.
56. Muller E. Kaut. u. Gummi, 1965, Bd. 18, № 2, S. 67—73.
57. Сотникова Э. Н., Константинова Т. Н., Орленко Г. П. «Каучук и резина», 1970, № 10, с. 6—8.

58. *Oberth A. E.* Rubb. Chem. Techn., 1971, v. 44, № 1, p. 152—165.
59. *Короткина Д. Ш., Пантелеева Б. Н., Сотникова Э. Н. и др.* В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, «Наукова думка», 1974, № 13, с. 180.
60. *Koutsky J. A., Hien N. V., Cooper S. L.* Polym. Letters, 1970, part B, v. 8, № 5, p. 353—359.
61. *Bonart R. J. J.* Macromol. Sci., 1968, v. 2, № 1, p. 115—138.
62. *Сотникова Э. Н., Черкасова Л. А., Сидорович Е. А.* «Каучук и резина». 1972, № 2, с. 7—9.
63. *Черкасова Л. А., Сидорович Е. А., Апухтина Н. П.* Высокомол. соедин., 1972, т. А14, № 1, с. 72—77.
64. *North A. M., Reid J. C.* Europ. Polym. J., 1972, v. 8, № 10, p. 1129—1937.
65. *Flocke M. A.* Kunststoffe, 1966, Bd. 56, № 5, S. 328—331.
66. *Gianatasio P. A., Ferrari R. J.* Rubb. Age, 1966, v. 98, № 6, p. 83—85.
67. *Cartwright R. V. J.* Elastoplast., 1971, v. 3, p. 249—270.
68. *Cooper S. L., Seymour R. W.* Rubb. World, 1973, v. 168(6), p. 56.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ

Полисульфидные полимеры являются одним из первых видов синтетических эластомеров и относятся к классу полимеров специального назначения.

Отличительными особенностями этих полимеров являются стойкость к набуханию в различных растворителях и маслах, влаго- и газонепроницаемость, озоностойкость и устойчивость к атмосферным воздействиям, стабильность при длительном хранении и эксплуатации. Для ряда полимеров эти свойства сочетаются с хорошей морозостойкостью.

Промышленное производство полисульфидных эластомеров было начато в 1929 г. в США фирмой «Тиокол Кемикл Корпорейшн». В настоящее время полисульфидные полимеры производятся в СССР, США, ГДР, Японии, ПНР и в ряде других стран и выпускаются в виде эластомеров, жидких каучуков и водных дисперсий. В США в 1973—1974 гг. потребление полисульфидных полимеров составляло около 9 тыс. т/год при мощности производства 15 тыс. т/год [1].

Наиболее широкое применение получили жидкие полимеры или жидкие тиоколы на основе ди(β -хлорэтил)формалья, выпуск которых составляет 80% от общего производства полисульфидных полимеров. В последние годы с целью расширения ассортимента жидких полисульфидных полимеров как в СССР, так и в США проводятся исследования по модификации жидких тиоколов и созданию новых материалов. Получен тиоуретановый эластомер, характеризующийся лучшим комплексом физико-механических свойств и более высокой адгезионной прочностью по сравнению с вулканизатами обычных жидких тиоколов [2, 3]. В США разработан способ получения полисульфидного полимера с повышенным содержанием серы в цепи с концевыми гидроксильными группами, а также полимер с концевыми меркаптанными группами на основе полипропиленоксида [4].

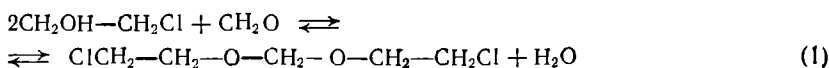
Следует отметить, что жидкие полисульфидные каучуки или жидкие тиоколы — первые промышленные олигомеры, отверждением которых при обычных температурах получают резины со свойствами, близкими вулканизатам высокомолекулярных каучуков.

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ КАУЧУКОВ

Исходные соединения. Основными исходными соединениями для получения полисульфидных полимеров являются алифатические галогенпроизводные и полисульфид натрия.

Органические галогенпроизводные. Для получения полисульфидных полимеров было испытано около 100 различных дигалогенпроизводных алифатического и ароматического рядов. Практическое значение приобрели лишь следующие дигалогенпроизводные: дихлорэтан, 1,2-дихлорпропан, ди(β-хлорэтил)формаль, β,β'-дихлорэтиловый эфир, ди(δ-хлорбутил)формаль, δ,δ'-дихлорбутиловый эфир. Однако основным мономером, применяемым для получения как эластомеров, так и жидких каучуков, является ди(β-хлорэтил)формаль, который получается из безводных этиленхлоргидрина и формальдегида в присутствии различных соединений, способных удалять образующуюся при этом воду в виде азеотропов.

Реакция протекает по схеме:



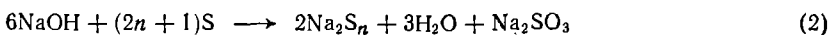
В качестве веществ, образующих азеотропы с водой, могут применяться дихлорэтан, диизопропиловый эфир, нитрометан.

Синтез ди(β-хлорэтил)формалья также может быть легко осуществлен непосредственно из окиси этилена, хлористого водорода и формальдегида.

Ди(β-хлорэтил)формаль достаточно стабильное соединение, но для длительного хранения его необходимо заправлять незначительными количествами антиоксиданта фенольного типа или газообразным аммиаком. Он может быть использован для поликонденсации с полисульфидом натрия без дополнительной перегонки [5].

В процессе получения полисульфидных полимеров, как правило, применяется от 0,1 до 4% (мол.) трифункционального мономера 1,2,3-трихлорпропана. Последний получается хлорированием пропилена или хлористого аллила, а также образуется как побочный продукт при синтезе глицерина.

Неорганические полисульфиды. Для получения полисульфидных полимеров обычно применяют водные 2М растворы полисульфида натрия. Одним из основных промышленных способов получения его является реакция взаимодействия 40%-ного водного раствора едкого натра с серой:



Образующийся при этом сульфит натрия взаимодействует с серой с образованием тиосульфата натрия. Реакция получения полисульфида протекает при 100°C. Тиосульфат натрия является побочным продуктом и полностью уходит в сточные воды, повышая в них концентрацию окисляемых солей [6].

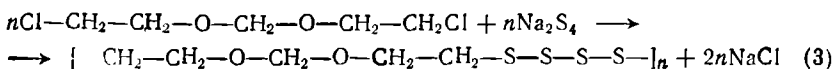
Образование тиосульфата натрия в этом процессе может быть исключено, если для получения полисульфида натрия использовать 70%-ный раствор едкого натра и повысить при этом температуру реакции до 120°C. В этих условиях образующийся сульфит

натрия выпадает в осадок и может быть удален из зоны реакции [7].

Полисульфид натрия может быть получен также из сульфида или гидросульфида натрия взаимодействием с серой [8]. При этом не образуются побочные сернистые соединения (сульфит или тиосульфат натрия), что значительно упрощает проблему очистки сточных вод производства полисульфидных полимеров.

Значение n в Na_2S_n , отражающее число атомов серы в полисульфиде, называется степенью полисульфидности и является средней величиной, так как сульфидные анионы в водных растворах находятся в динамическом равновесии и состоят из смеси, содержащей от моно- до пентасульфидов [9].

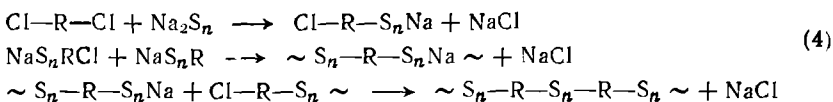
Поликонденсация алифатических галогенпроизводных с полисульфидом натрия. Получение полисульфидных полимеров основано на реакции поликонденсации полисульфидов натрия с галогенпроизводными алифатического ряда. Схема этой реакции на примере ди(β-хлорэтил)формала и тетрасульфида натрия может быть представлена следующим образом:



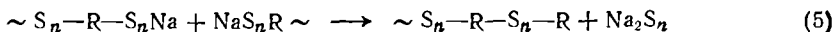
Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения хлорных групп полисульфидным анионом. Поликонденсация осуществляется при 80—100 °C в водной дисперсии.

Диспергатором процесса является гидроокись магния, которая готовится непосредственно перед процессом поликонденсации в том же реакторе. В ряде случаев наряду с диспергатором применяют также поверхностно-активные вещества, такие, как канифольное мыло или алкиларилсульфонаты натрия (типа некалей).

Рост цепи осуществляется по следующим реакциям:

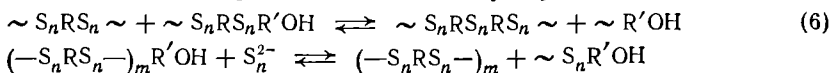


Характерное отличие этого процесса от классических реакций поликонденсации состоит в том, что полимеры с высокой молекулярной массой порядка $(2 \div 5) \cdot 10^5$ получаются при применении избытка полисульфида натрия. Избыток неорганического полисульфида обеспечивает получение полимера с концевыми группами S_nNa , которые, взаимодействуя между собой, приводят к увеличению молекулярной массы полимера:



Благодаря реакциям межцепного обмена, протекающим в условиях процесса поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения между полисульфидными группами различных полимерных молекул с концевыми группами, а также неорганическим полисульфидом, из сферы реакции удаляются полимерные фраг-

менты с гидроксильными концевыми группами: последние являются ингибиторами роста цепи и могут образоваться в результате побочной реакции — гидролиза галогенных концевых групп органического мономера щелочным полисульфидом [8, 9, 10, с. 477]:



По-видимому, совокупность всех перечисленных реакций обеспечивает получение полимера с высокой молекулярной массой при применении избытка полисульфида натрия. Этот процесс осуществляется в гетерогенной среде на границе раздела фаз и является неравновесным.

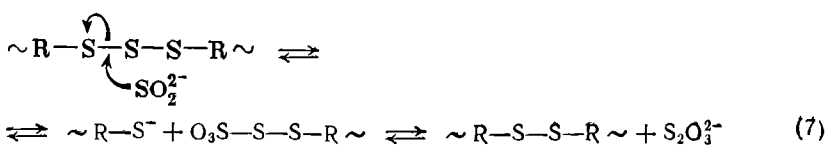
В процессе поликонденсации дигалогенпроизводных с полисульфидом натрия, как и в любом поликонденсационном процессе, наряду с образованием цепных молекул с высокой молекулярной массой протекает реакция циклообразования. Особенность этого процесса заключается в том, что независимо от степени полисульфидности примененного полисульфида натрия, всегда образуются лишь циклические моносulfиды. Количество образующихся циклов с моносulfидной связью зависит как от структуры используемого дигалогенпроизводного, так и от степени полисульфидности неорганического полисульфида [8, 9].

Нельзя исключить при этом образование макроциклов с ди- и полисульфидными связями. Но эти соединения в условиях проведения процесса легко полимеризуются с раскрытием цикла, образуя высокомолекулярные цепные молекулы [11, 12]. Возможно, что и это обстоятельство способствует получению полисульфидных полимеров с высокой молекулярной массой.

Степень полисульфидности полимера соответствует степени полисульфидности исходного неорганического полисульфида.

Реакционная способность три- и тетрасульфидных связей в 10^3 больше, чем дисulfидных, а энергия диссоциации соответственно в два раза меньше [13, 14]. Кроме того, связи в тетрасульфиде неравноценны, так как межатомное расстояние центральной связи больше, чем соответствующее расстояние у крайних связей.

Полисульфидные полимеры получают на основе ди- и полисульфида натрия. В последнем случае осуществляют процесс десulfурирования обработкой водной дисперсии полимера едким натром, сульфитом, гидросulfидом или сульфидом натрия. Применение сульфита натрия для этой цели более предпочтительно. Реакция протекает следующим образом:



Реакция превращения полисульфидных связей в дисulfидные осуществляется, как показано в уравнении (7), через

промежуточное расщепление дисульфидных связей и образование неустойчивых концевых групп NaO_3SS , которые реагируют с большой скоростью с концевыми группами SNa другой молекулы с образованием дисульфидных связей [9; 15, с. 43].

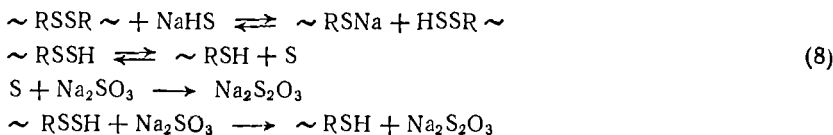
Водные дисперсии высокомолекулярных полимеров подвергаются отмывке многократной декантацией от избытка полисульфида, хлорида натрия и других минеральных солей, а также от низкомолекулярных полимеров с концевыми OH - и S_nNa -группами, которые растворены в растворе полисульфида натрия.

В процессе отмывки протекают реакции взаимодействия между полисульфидными группами полимера и неорганического полисульфида. Эти реакции вызваны сдвигом равновесия в реакционной среде вследствие изменения концентрации водных растворов полисульфида натрия. Одновременно имеет место перестройка молекулярных цепей полимера, приводящая к изменению его молекулярных параметров.

Выделение каучука из отмытой дисперсии осуществляется разрушением гидроксидов магния (коагуляция) минеральными кислотами. Каучуки отмываются от кислоты и сушатся в вакуум-сушилках.

Химическая деструкция полисульфидов — метод получения жидких полимеров. Реакционная способность дисульфидных групп, с легкостью вступающих в различные обменные реакции, открыла возможность получения низкомолекулярных (жидких) дисульфидных полимеров с концевыми SH -группами.

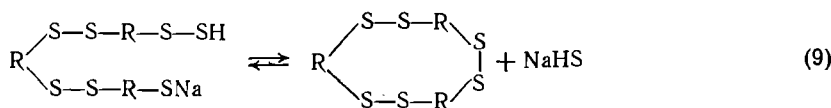
Жидкие полимеры получают в результате регулируемой химической деструкции дисульфидных связей высокомолекулярного полимера гидросульфидом натрия в присутствии сульфита натрия, протекающей по механизму нуклеофильного замещения по следующей схеме:



Изучение этой реакции показало, что основным реагентом является гидросульфид натрия. Роль сульфита натрия состоит в подавлении обратной реакции и превращении тиосульфеновых очень реакционноспособных групп в концевые меркаптановые группы [16]. В процессе расщепления в данных условиях принимают участие только S—S -связи, связь C—S не затрагивается, что было подтверждено применением меченого (по сере) NaHS для изучения этой реакции.

Реакция расщепления дисульфидных связей высокомолекулярного полимера осуществляется в водной дисперсии на границе раздела фаз. Молекулярная масса образующегося жидкого полимера зависит от количества примененного гидросульфидов натрия, а также от соотношения NaHS и Na_2SO_3 .

В процессе расщепления высокомолекулярного полидисульфида наряду с реакциями (8) протекает также реакция и внутримолекулярного взаимодействия концевых тиосульфеновых групп с меркаптанными или меркаптидными группами, т. е. имеет место реакция внутримолекулярной циклизации [17]:



Реакция (9) конкурирует с реакцией образования цепных молекул с концевыми SH-группами, и направление реакции определяется условиями ее проведения. Жидкие тиокولات, как правило, содержат некоторое количество макроциклов общей формулы $(-\text{R}-\text{S}-\text{S}-)_n$, где $n = 1-7$.

Выделение жидкого полимера из водной дисперсии осуществляется также, как и выделение эластомеров, разрушением гидроокиси магния минеральными кислотами. Выделенный полимер отмывается от кислоты и минеральных солей водой с применением в этом процессе центрифуг. Отмывка жидкого полимера от кислоты должна тщательно контролироваться, так как эта стадия процесса оказывает существенное влияние на свойства жидкого тиоккола и его вулканизаторов. Сушка жидких каучуков осуществляется в вакууме в аппаратах пленочного типа при температуре не выше $70-80^\circ\text{C}$ [18].

СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Полисульфидные эластомеры, выпускаемые в промышленном масштабе, отличаются структурой мономерного звена и степенью полисульфидности. Наиболее распространенными эластомерами в США являются тиокولات А, FA и ST. Высокомолекулярный полимер марки ДА выпускается в СССР.

Высокомолекулярные полисульфидные полимеры даже линейного строения не растворяются, практически, в большинстве органических растворителей, чем и объясняется отсутствие каких-либо данных по свойствам растворов полимеров и их молекулярных характеристик. Молекулярная масса этих полимеров достаточно высока и предполагают, что она лежит в пределах $(2 \div 5) \cdot 10^5$.

Низкотемпературные свойства полисульфидных полимеров зависят как от структуры углеводородной части полимера, так и от степени его полисульфидности. Увеличение длины углеводородной части основного звена полимера, введение эфирного кислорода снижает температуру стеклования полимеров, а повышение степени полисульфидности, наоборот, ухудшает их морозостойкость [8, 9].

Низкотемпературные свойства полисульфидных полимеров, однако, реализуются лишь для некристаллизующихся полимеров. Пентаметилен- и гексаметилендисульфидные полимеры не нашли

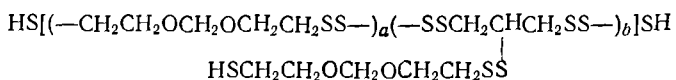
практического применения из-за очень большой склонности к кристаллизации, которая начинается при -20°C . Дисульфидные полимеры на основе диэтилформала не кристаллизуются при -30°C в течение 160 ч, в то время как для кристаллизующихся полимеров на основе дибутилового эфира и дибутилформала optimum скорости кристаллизации находится при указанной температуре.

Кристаллизация полисульфидных полимеров связана с большой регулярностью структуры и может быть нарушена получением сополимеров различного состава.

СВОЙСТВА ЖИДКИХ ТИОКОЛОВ

В настоящее время на мировом рынке производится около 25 марок жидких тиоколов, отличающихся структурой основного мономерного звена, молекулярной массой, вязкостью и степенью разветвленности. В США жидкие тиоколы выпускаются под торговой маркой LP [7], в ГДР с индексом G и Th [19, 20], в Японии с индексом S [21]. Основные марки выпускаемых в СССР жидких тиоколов приведены в табл. 1 [22].

Структура жидкого полимера, полученного на основе ди(β -хлорэтил)формала и 1,2,3-трихлорпропана, может быть представлена следующим образом:



Соотношение между a и b соответствует числу би- и трифункциональных мономеров, примененных в процессе поликонденсации.

Таблица 1

Свойства жидких тиоколов, выпускаемых в СССР

Показатели	Марка каучука				
	НВВ-2	I	II	ФХ-1,0	ФХ-0,5
Содержание сшивающего агента, % (мол.)	2	2	2	1	0,5
Si-групп, % (масс.)	4,3—3,0	3,4—2,2	2,8—1,6	2,7—2,1	3,0—2,1
Плотность, кг/м ³	1300	1300	1300	1310	1310
Показатель преломления n_D^{20}	1,5735	1,5735	1,5735	1,5860	1,5860
Средняя молекулярная масса цепной части полимера $\bar{M} \cdot 10^{-3}$	1,7—2,5	2,2—3,7	2,75—5,5	2,65—3,5	2,3—3,3
Функциональность	2,22—2,27	2,30—2,48	2,33—2,68	2,10—2,25	2,1
Вязкость при 25°C, Па·с	7,5—11	15—30	30—50	15—25	15—25

Характерным отличием жидких тиоколов является способность превращаться в резины при комнатной температуре за счет реакций концевых меркаптаных групп. В связи с этим наиболее важной характеристикой тиоколов является содержание SH-групп и среднечисленная функциональность, показывающая среднее число меркаптаных групп, приходящихся на молекулу полимера. Функциональность полимера может быть рассчитана по количеству примененного 1,2,3-трихлорпропана. Последний полностью входит в состав жидкого полимера, что было доказано методом радиолиза с применением меченого по углероду 1,2,3-трихлорпропана [23]. Функциональность полимеров зависит от количества 1,2,3-трихлорпропана и от молекулярной массы полимера (см. табл. 1). Плотность разветвленности, вычисленная по среднему числу узлов разветвления, определяется только количеством примененного сшивающего агента и не зависит от молекулярной массы полимера.

Однако, как уже отмечалось, в полимерах, выпускаемых в промышленности, содержатся циклические соединения, которые резко снижают среднечисленную молекулярную массу и тем самым снижают функциональность полимеров. Введение поправки в значение среднечисленных молекулярных масс полимера на содержание в нем циклических молекул и их молекулярных масс, позволяет определить функциональность цепной части, которая соответствует расчетным величинам [23].

Исследование молекулярных масс жидких полисульфидных полимеров, проведенное в работе [13], показывает также, что среднечисленная функциональность их занижена, что, по-видимому, связано с наличием в полимере молекул, не содержащих функциональных групп. Функциональность жидкого тиокола определяет плотность сетки вулканизатов [23].

Вязкость тиоколов, как и любых других олигомеров, определяется молекулярной массой полимера, его структурой, степенью разветвленности, молекулярно-массовым распределением [24]. Для линейных жидких тиоколов, полученных на основе ди(β-хлорэтил)формала, была установлена линейная зависимость логарифма вязкости от среднемассовой молекулярной массы в степени 0,5, аналогичная ранее выведенной Флори для линейных сложных полиэфиров. Эта зависимость позволяет определить среднемассовую молекулярную массу линейных полимеров по вязкости (в Па·с), измеренной при 25°C по следующей формуле:

$$(\lg \eta) - 1 = -0,19 + 0,0313 \bar{M}_w^{0,5}$$

Жидкие тиоколы с различной степенью разветвленности, как будет показано далее, отличаются по ширине ММР, которое также зависит от молекулярной массы полимера.

Линейная зависимость $\lg \eta - \lg M$ для полимеров типа LP, функциональность которых меняется от 2,05 до 2,5, весьма приблизительно, так как молекулярная масса в данном случае

рассчитывалась по содержанию SH-групп, без учета функциональности полимера [8].

Молекулярно-массовое распределение жидких тиоколов определяется реакциями межцепного обмена. Процесс получения жидких полимеров с концевыми SH-группами, осуществляемый химической деструкцией S—S-связей и протекающий по статистическому закону, должен привести к равновесному распределению по молекулярным массам, а для линейных полимеров — к наиболее вероятному распределению Флори. Однако, в связи с тем, что этот процесс осуществляется на границе раздела фаз, распределение может быть случайным и равновесное распределение достигается лишь в результате реакций межцепного обмена, присущих этому классу полимеров [10, с. 477].

Вопрос о ММР жидких тиоколов дискутируется в литературе свыше десяти лет. Предположение о наиболее вероятном ММР, аналогичном ММР сложных полиэфиров, полученных в процессе равновесной поликонденсации, оказалось вполне справедливым для линейных полимеров [10, с. 486; 25].

На рис. 1 приведена интегральная и дифференциальные кривые ММР, полученные по результатам фракционирования линейного жидкого тиокола и рассчитанные по функции Флори.

Жидкие полифункциональные тиоколы относятся к статистическим разветвленным полимерам с трифункциональными узлами разветвления, и ширина ММР их зависит от молекулярной массы и от степени разветвленности полимера (табл. 2).

Таким образом, исследование ММР жидких тиоколов подтвердило принципиальное структурное отличие бифункциональных полимеров от их полифункциональных аналогов.

Характерной особенностью полисульфидных полимеров является их способность к реакциям межцепного обмена между концевыми SH-группами и ди- и полисульфидными группами основной цепи, а также между полисульфидными группами с разной степенью полисульфидности.

Практическая ценность этих реакций заключается в том, что они позволяют получать жидкие тиоколы в широком диапазоне молекулярных масс и вязкости, а также производить выпуск то-

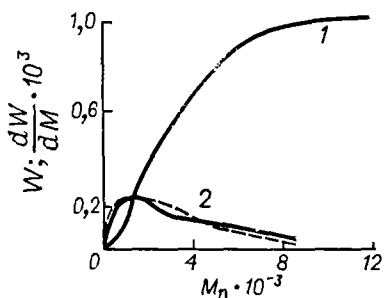


Рис. 1

Интегральная (1) и дифференциальные (2) кривые ММР линейного жидкого тиокола:

— экспериментальная кривая; --- теоретическая.

Таблица 2

Молекулярные параметры разветвленных жидких тиоколов на основе ди(β-хлорэтил)формала и 1,2,3-трихлорпропана

Содержание разветвляющего агента, % (мол.)	Содержание SH-групп, % (масс.)	Эквивалентная масса	$\bar{M}_n$ (эбуллиоскопия)	$\bar{M}_w$ (светорас- сеяние)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	3,26	1 010	2 220	5 250	2,38
	2,45	1 350	2 650	7 100	2,40
2	6,70	495	1 060	3 000	2,82
	2,32	1 420	2 160	7 500	3,47
	1,87	1 765	3 000	12 200	4,06
5	4,25	775	1 850	6 700	3,62

варного продукта смешением полимеров, отличающихся по этим свойствам [25]. Реакции межцепного обмена изучены в водных средах, в массе и в растворах [10, с. 486; 26, 27].

Большое значение обменные реакции имеют при получении сополимерных тиоколов на основе двух разных алкилдигалогенидов. Вследствие различной растворимости дигалогенидов в воде и скорости взаимодействия с полисульфидом натрия трудно получить сополимеры заданного состава. Однако, если смешать дисперсии двух гомополимеров высокой молекулярной массы в нужных соотношениях в присутствии незначительного количества дисульфида натрия, то можно получить статистический сополимер, близкий по составу к рассчитанному на основании соотношения компонентов исходной смеси [10, с. 477].

Межцепной обмен в полисульфидных полимерах протекает по механизму ионного гетеролитического расщепления дисульфидной связи [28]. Скорость реакций межцепного обмена зависит от степени полисульфидности полимера. Исследование кинетики межцепного обмена в массе полисульфидных полимеров позволило определить мольную энергию активации некатализируемого обмена, которая оказалась равной 52,8 кДж/моль. Это значение соответствует энергии активации анионного тиол-дисульфидного обмена низкомолекулярных соединений, осуществленного в полярной среде [29].

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ КАУЧУКОВ

Эластомеры. Тиоколы А и FA вследствие их высокой молекулярной массы подвергаются предварительной пластикации, обеспечивающей хорошие технологические свойства резиновых смесей. Для тиокола ST пластикация не требуется, так как в процессе его синтеза проводится химическая деструкция полидисульфида, которая приводит к получению полимера с концевыми меркаптан-ными группами с более низкой молекулярной массой ($\sim 10^5$) [15, с. 15; 18].

Пластикация осуществляется с помощью таких ускорителей, как бензотиазолдисульфид, тетраметилтиурамдисульфид и другие, при этом протекает типичная реакция межцепного обмена, приводящая к перераспределению дисульфидных связей и образованию более коротких цепей.

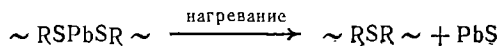
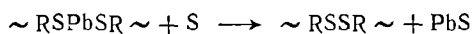
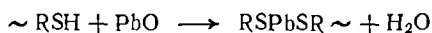
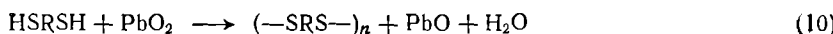
Каучуки А и FА вулканизуются окисью цинка, при этом происходит увеличение молекулярной массы с образованием дисульфидных связей. Необходимо отметить, что в данном случае образуются вулканизаты, в которых отсутствуют поперечные связи, что делает их нестойкими к сопротивлению остаточному сжатию. К этому типу эластомеров можно отнести и отечественный тиокол ДА, который также вулканизуется с применением окиси цинка. Предварительной пластикации этот полимер не подвергается. Вулканизация тиокола ST осуществляется окислением концевых меркаптаных групп с образованием дисульфидных связей при помощи окисей и двуокисей металлов, неорганических окисляющих агентов, *n*-хинондиоксима и др. Наиболее часто применяется двуокись цинка, иногда в сочетании с *n*-хинондиоксимом.

Жидкие полимеры. Отверждение жидких тиоколов осуществляется окислением концевых меркаптаных групп до дисульфидных при низкой температуре практически без усадки. Полученные при этом эластомеры аналогичны по структуре исходным олигомерам. Густота вулканизационной сетки определяется степенью разветвленности жидкого тиокола.

Для получения эластомеров с высоким комплексом физико-механических свойств необходимо контролировать полноту отверждения. Процесс вулканизации не должен сопровождаться побочными реакциями, приводящими к дополнительному сшиванию цепей или их разрыву [30, с. 318].

Наиболее простым окислителем является кислород воздуха. Отверждение легко протекает в присутствии щелочных активаторов, например дифенилгуанидина или солей тяжелых металлов. Широкое применение в качестве вулканизирующих агентов нашли двуокиси свинца, марганца и теллура. Для обеспечения полноты вулканизации обычно применяют избыток отвердителя [10, с. 477]. Все неорганические окислители требуют присутствия следов влаги для инициирования этого процесса.

В процессе вулканизации двуокисью свинца образуются связи сера—свинец, при добавлении серы выделяется сульфид свинца и возникают дисульфидные связи; связи сера—свинец разрушаются при повышенной температуре с образованием тиозфира и сульфида свинца [15, с. 115]:

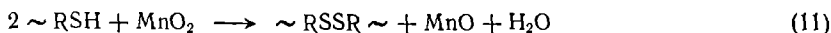


Однако если при этом остаются меркаптидные группы, то они могут реагировать с ближайшими дисульфидными группами с образованием циклических соединений.

Этим объясняется пониженная термостойкость таких вулканизатов.

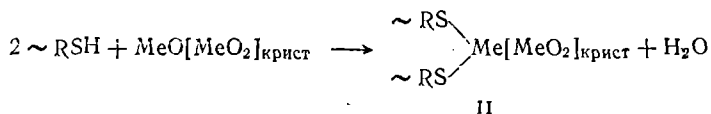
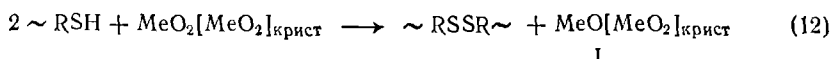
Исследование процесса циклообразования при вулканизации жидких тиоколов с применением двуокиси свинца показало, что при этом образуются не только девятичленные циклы, а также макроциклы с молекулярной массой до 1000 и более [31].

При применении двуокиси марганца предполагается следующая схема реакции:

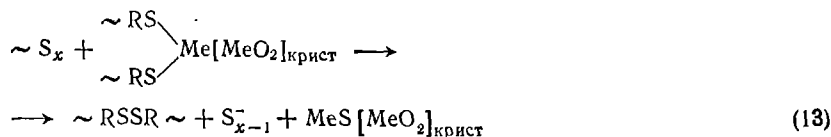


В данном случае не происходит образования меркаптидов марганца, что обеспечивает вулканизатам более высокую термостойкость.

Вулканизация жидких тиоколов с применением двуокисей металлов, согласно работе [32], протекает на поверхности кристаллических частиц окислителя. Этот процесс исследовался методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и предложена следующая схема реакции:



Под влиянием элементарной или полисульфидной серы, всегда присутствующей в полимере, комплекс II разрушается



По-видимому, скорость последней реакции зависит от природы металла, и в случае применения двуокиси марганца реакции (12) и (13) протекают с одинаковыми скоростями.

Методом ДТА было также исследовано влияние ускорителя вулканизации — дифенилгуанидина (ДФГ) на процесс отверждения. ДФГ является не только ускорителем вулканизации, а одновременно регулирует влияние воды на этот процесс. Выделяющаяся вода является в свою очередь катализатором реакции окисления SH-групп [32].

Кинетика процесса вулканизации жидкого тиокола с применением в качестве вулканизующих агентов двуокиси марганца и бихромата натрия исследована в работе [33]. О скорости процесса

судили по изменению вязкости системы и концентраций меркаптаных групп. Вулканизация с бихроматом натрия протекает значительно быстрее, чем с двуокисью марганца. Определена мольная энергия активации процесса вулканизации, которая для двуокиси марганца составляет 36 кДж/моль, а для бихромата натрия 56 кДж/моль.

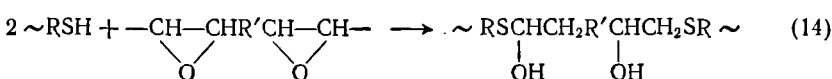
К органическим окисляющим агентам относятся гидроперекиси и перекиси, диоксими и ароматические полинитросоединения. Они находят ограниченное применение, так как в процессе отверждения образуются побочные продукты, которые ухудшают свойства вулканизатов. Большинство перекисей также взаимодействует с дисульфидными группами при повышенной температуре, что приводит к снижению термостойкости вулканизатов.

Среди органических диоксимов наиболее часто применяется *n*-хиндиоксим. Вулканизация проводится при повышенной температуре в присутствии дифенилгуанидина.

Образующийся при этом *n*-фенилендиамин является слабым щелочным агентом и при повышенной температуре вызывает разрушение эластомера, поэтому резины при температуре выше 100°C могут работать кратковременно [30, с. 318].

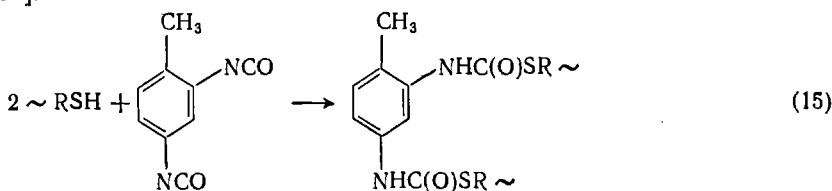
При взаимодействии полисульфидных полимеров с соединениями, содержащими эпоксидные и изоцианатные группы, могут быть получены блоксополимеры.

Различные жидкие и твердые эпоксидные смолы сополимеризуются с жидкими тиоколами [34]. Реакция протекает по следующей схеме:



При применении основных катализаторов полисульфидные полимеры реагируют с эпоксидными смолами количественно. В присутствии алифатических аминов — полиалкиленполиаминов или диметиламинометилфенола отверждение происходит при комнатной температуре.

Диизоцианаты реагируют с концевыми меркаптогруппами полисульфидных полимеров в присутствии щелочных агентов [15, с. 115]:



Диизоцианаты используются также для получения полисульфидных форполимеров с концевыми изоцианатными группами, которые затем отверждаются низкомолекулярными полиолами.

Концевые меркаптогруппы полисульфидных полимеров реагируют с ненасыщенными полиэфирными смолами. Для этой цели желательно использовать наименее разветвленные олигомеры. В присутствии кислых катализаторов меркаптогруппы взаимодействуют с фенольными смолами с образованием тиоэфирных связей [30, с. 328].

Варьируя рецептуры смесей, природу наполнителей и вулканизующих агентов, температуру отверждения, а также применяя различные добавки, можно получать резины с широким комплексом свойств.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ

Основными свойствами вулканизатов полисульфидных полимеров, выгодно отличающими их от других каучуков, являются стойкость к действию различных растворителей, разбавленных кислот и щелочей, малая газо- и влагопроницаемость, высокая стойкость к действию озона, ультрафиолетового света и достаточно высокие диэлектрические характеристики.

Ненаполненные вулканизаты полисульфидных эластомеров имеют плохие прочностные характеристики. Введение усиливающих наполнителей позволяет получать резины с удовлетворительными свойствами (табл. 3). Высокое значение остаточной деформации при сжатии вулканизатов тиоколов А и FА объясняется линейным строением этих каучуков. Разветвленный тиокол ST имеет более высокое сопротивление остаточному сжатию.

Таблица 3

Свойства наполненных вулканизатов полисульфидных эластомеров [15, с. 115]

Показатели	Марка каучука			
	А *	FA *	ST **	DA *
Сопротивление разрыву, МПа	7,5	8,5	9,0	3,5
Относительное удлинение, %	190	380	300	250
Остаточная деформация при сжатии после выдержки образца в течение 22 ч при 70 °С, %	100	100	37	—
Твердость по Шору А	78	70	70	—
Температура стеклования, °С	—18	—46	—54	—43
Степень набухания после погружения в течение 1 мес при 27 °С, % (об)				
в четыреххлористый углерод	7	36	48	—
в метилэтилкетон	12	28	49	—

* Вулканизующий агент ZnO 10 ч. (масс.).

** Вулканизующий агент *n*-хинондиоксид 1,5 ч. (масс.).

Физико-механические свойства наполненных вулканизатов

Марка каучука	Наполнитель	Вулканизующий агент	Свойства вулканизата			
			сопроти- вление разрыву, МПа, не менее	относи- тельное удлине- ние, %, не менее	остаточное удлине- ние, %, не более	твердость по Шору А, не менее
I	TiO ₂ , 80 ч. (масс.)	MnO ₂ в виде пасты № 9, 3 моль на 1 моль по- лимера	1,5	250	10	20
II	Сажа ПМ-15, 30 ч. (масс.)	MnO ₂ в виде пасты № 9, 1,75 моль на 1 моль полимера	2,7	170	8	40
НВБ-2	То же	То же	1,5	250	12	—
LP-2	Сажа SRF, 30 ч. (масс.)	Паста С-5 на основе PbO ₂ , 15 ч. (масс.)	2,5	400	—	50
LP-5	То же	То же	2,1	350	—	45
LP-3	TiO ₂ , 50 ч. (масс.)	n-Хинондиок- сим, 7 ч. (масс.)	1,8	200	—	30

Для вулканизатов каучуков, содержащих концевые меркаптогруппы и имеющих одинаковую степень разветвленности, наблюдается влияние молекулярной массы на физико-механические свойства [7, 9].

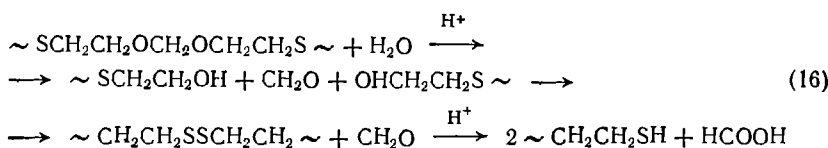
В табл. 4 приведены физико-механические свойства вулканизатов основных марок жидких тиоколов, выпускаемых в СССР, и некоторых марок, выпускаемых в США.

Несмотря на некоторое различие в условиях и рецептурах отверждения вулканизаты полисульфидных полимеров с одинаковой степенью разветвленности имеют близкие физико-механические свойства.

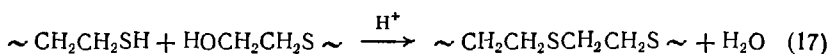
Очевидно свойства резин определяются в основном структурой полимера. Плотность сшивки оказывает влияние на значение напряжения при растяжении и относительное удлинение эластомеров.

При изменении содержания сшивающего агента в полимере от 0,1 до 4% (мол.) напряжение вулканизатов при удлинении 300% возрастает с 1,4 до 3,5 МПа, а относительное удлинение уменьшается в три раза [15, с. 115]. Аналогичные свойства имеют вулканизаты жидких тиоколов, выпускаемых в ГДР и Японии [19—21].

Термическая стабильность полисульфидных эластомеров определяется природой полимерной цепи, а также примененной системой отверждения. Температурные пределы эксплуатации вулканизатов тиоколов ограничиваются наличием OCH_2O -групп в основной цепи полимера. При 150°C наблюдается гидролиз этих групп с образованием формальдегида, который восстанавливает дисульфидные группы полимера до тиола и муравьиной кислоты [35]:



Концевые меркаптогруппы в свою очередь могут реагировать с гидроксильными группами с образованием моносulfидной связи и воды, которая далее вызывает гидролиз:



В результате протекания этих реакций наблюдается потеря массы и снижение эластичности вулканизатов вследствие образования моносulfидной связи и уменьшения гибкости цепи.

Побочные продукты вулканизации также ухудшают термостойкие свойства резин. При вулканизации различными органическими перекисями в качестве побочных продуктов образуются третичные спирты, которые являются слабыми кислотами и при повышенной температуре также вызывают деструкцию полимера [15, с. 115].

Наиболее термостойкие вулканизаты получают при применении двуокиси теллура, двуокиси марганца и различных солей хрома, так как в этом случае практически не образуются побочные продукты, что обеспечивает эксплуатацию вулканизатов до температуры 120°C и кратковременно до 150°C .

На эластические свойства вулканизатов также оказывают влияние строение полимерной цепи, степень поперечного сшивания, природа вулканизующего агента и некоторые другие факторы.

В работе [36] приводятся результаты изучения эластических свойств вулканизатов жидких тиоколов, полученных на основе ди(β -хлорэтил)формала, $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового эфира и ди(β -хлорэтокси- β' -этил)формала, содержащие 1,2 и 10% (мол.) пропановых звеньев. Вулканизаты были получены с применением двуокиси марганца и *n*-хинондиоксида. Эластичность по отскоку и динамический модуль упругости измеряли в условиях мгновенного ударного сжатия в интервале температур от -70 до 150°C на маятниковом приборе КС [36].

Увеличение количества сшивающего агента (СА) в случае вулканизатов тиокола на основе ди(β -хлорэтил)формала

полученных с применением л-хинондиоксида, приводит к незначительному повышению температуры минимума эластичности и при содержании СА 10% эта температура равна -20°C .

Изменение количества сшивающего агента практически не оказывает влияния на эластические свойства эластомеров в низкотемпературной области, в то время как в высокотемпературной области наблюдается резкое возрастание эластичности с увеличением количества сшивающего агента.

Для вулканизатов, полученных с двуокисью марганца, наблюдается аналогичная закономерность по влиянию сшивающего агента. Однако двуокись марганца является эффективным вулканизующим агентом, и такие резины имеют более высокую эластичность.

Сравнение эластических свойств вулканизатов, отличающихся структурой мономерного звена, показывает, что повышение морозостойкости связано с уменьшением мольной энергии когезии, которая составляет для полимеров на основе диэтилового эфира 4,9 кДж/моль, диэтилформала 4,6 кДж/моль и ди(β -этоксипропил)формала 4,0 кДж/моль. Возрастание энергии когезии соответствует увеличению содержания полярных атомов серы в основном звене тиоколов [36].

Вязкоэластические свойства полисульфидных полимеров исследовались методом химической релаксации напряжения, при этом было установлено, что ответственными за эти свойства являются реакции межцепного обмена [14; 28, с. 207].

Следы серы, меркаптидов или щелочных агентов катализируют реакцию обмена, что приводит к падению напряжения при умеренных температурах. Влияние системы отверждения на процесс химической релаксации исследовалось в работе [8].

Минимальное время химической релаксации $\tau_{\text{хим}} = 0,68$ ч имеют вулканизаты с двуокисью свинца, отвержденные при комнатной температуре, так как в них содержится большое количество меркаптидных связей. Для вулканизатов с двуокисью марганца, в которых отсутствуют ионные примеси, $\tau_{\text{хим}}$ составляет 32 ч. Несмотря на различие в скоростях химической релаксации мольная энергия активации этого процесса для указанных вулканизатов составляет 10 кДж/моль, которая, по-видимому, является энергией активации меркаптиддисульфидного обмена. В вулканизатах, полученных с 2,4-толуилendiизоцианатом, полностью отсутствуют меркаптидные связи и для них $\tau_{\text{хим}}$ равно 200 ч, а энергия активации 15,3 кДж/моль. Вероятно, в этом случае процесс химической релаксации соответствует протеканию дисульфид-дисульфидного обмена [7, 9].

При исследовании химической релаксации напряжения вулканизатов отечественных жидких тиоколов было также показано, что этот процесс вызывается реакциями тиол-дисульфидного обмена, катализируемыми меркаптидами железа. Тиоуретановый эластомер, полученный на основе тиокола с концевыми гидроксильными группами, практически не релаксирует в изученных условиях [22].

Вулканизаты полисульфидных полимеров имеют неудовлетворительные адгезионные свойства. Для улучшения последних необходимо в вулканизирующую смесь вводить специальные добавки или наносить подслои на герметизируемые поверхности. В качестве адгезионных добавок применяются эпоксидные или фенольные смолы, в качестве подслоя (грунта) винильные, фурановые смолы и различные клеи. В отечественной промышленности применяют клеи К-50 на основе жидкого тиокола и эпоксидной смолы, клей 88-Н и Н-5 на основе наирита и смолы фенолоформальдегидного типа. Лучшими адгезионными свойствами обладают хлорнаиритовый и наиритово-эпоксидные грунты [37].

Стойкость вулканизатов тиоколов к растворителям определяется структурой мономерного звена, содержанием серы в нем, а также степенью разветвленности. Лучшую стойкость к растворителям имеет тетрасульфидный тиокол А. Вулканизаты тиоколов ДА, FА и ST имеют более высокую степень набухания в бензоле, однако по набуханию в других растворителях они близки к тиоколу А. Вулканизаты довольно хорошо противостоят действию разбавленных соляной и серной кислот.

Стойкость к растворителям вулканизатов жидких тиоколов, полученных на основе полимеров, содержащих 2% 1,2,3-трихлорпропана, аналогична вулканизатам тиокола ST. Несколько более высокая степень набухания в углеводородах и хлорированных углеводородах объясняется тем, что вулканизация низкомолекулярных полимеров протекает менее эффективно, чем твердых каучуков, что приводит к образованию эластомеров с более редкой сеткой.

Вулканизаты тиоколов, содержащие 0,5% сшивающего агента, набухают значительно больше ($\sim$ на 50—100%) [15, с. 115]. Вулканизаты отечественных тиоколов марок I и II, имеющих одинаковую степень разветвленности, также несколько различаются по стойкости к набуханию в растворителях и действию агрессивных сред. Вулканизаты на основе тиоколов марки II меньше набухают в диоксане, дихлорэтано, циклогексаноне и лучше сохраняют свойства после выдержки в разбавленных серной, соляной и азотной кислотах [37]. Такое различие в свойствах объясняется примененной системой отверждения.

Области применения полисульфидных эластомеров определяются их свойствами.

Тиокол FА применяется для изготовления печатных валиков, маслостойких рукавов для нефтяных продуктов и ароматических топлив, для маслобензостойких прокладок, которые эксплуатируются в условиях, не требующих сопротивления остаточному сжатию [7, 18].

Тиокол ST применяется в тех случаях, когда необходимо сочетание низкотемпературных свойств со стойкостью к растворителям и высоким сопротивлением остаточному сжатию. Главное его применение — изготовление диафрагм в газовых счетчиках. Относительно высокая цена по сравнению с другими каучуками ограничивает масштабы его применения [7].

Тиокол А применяется для покрытия бетонных резервуаров для хранения нефтяного топлива, в качестве защитных покрытий для подводных деталей морских судов — рулей и винтов. Однако плохие физико-механические свойства вулканизатов, большая деформация при сжатии и неприятный запах ограничивают применение этого тиокола. В настоящее время тиокол А применяется как пластификатор в кислотостойких цементах [7].

Тиокол ДА применяется для изготовления маслобензостойких рукавов, прокладок и других резинотехнических изделий, а также для повышения маслобензостойкости и улучшения технологических свойств смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

На основе жидких тиоколов как за рубежом, так и в СССР выпускается ряд торговых марок герметиков, отличающихся природой наполнителя, консистенцией, скоростью вулканизации и специфическими свойствами при эксплуатации. Потребность в полисульфидных полимерах для изготовления герметиков неуклонно возрастает [38].

В авиационной промышленности эти материалы применяются для герметизации клепаных швов топливных отсеков, уплотнения фюзеляжей, воздухопроводов, кабины пилота, иллюминаторов и металлических соединений различного типа [39, 40]. Герметики должны иметь адгезию к алюминиевым сплавам, стойкость к обычному и реактивному топливу и хорошие эксплуатационные свойства в условиях полета.

Таблица 5

Торговые марки герметиков, выпускаемых в СССР

Марка тиокола	Марка герметика	Области применения	Литература
I; НВБ-2	УТ-31; УТ-32; УТ-34; УТ-36; УТ-37; УТ-38	Авиационная, судостроительная, радиоэлектронная, антикоррозионная техника, дорожные и аэродромные покрытия, ирригационные сооружения	[52—55]
II	У-30М; У-30С; У-30МЭС-5 У-30МЭС-10		
I; II	ВТУР; ВИТЭФ-1; ВИТЭФ-2	Авиационная промышленность	[56]
I; II; ФХ-1; ФХ-0,5	ПА; ТЛ-1; ПС-Б; КБ; ТБ; АМ	Крупноблочное строительство, автомобилестроение, производство товаров широкого потребления (бытовые пасты)	[57, 58]
ТС-0,5; ТСД-0,5	МБТХ-1, МБТХ-2, гидром	Безрулонная кровля, гидроизоляционные покрытия для аэродромов и дорог	[58]

В судостроении они используются для уплотнения конопачения пазов деревянных палуб, различных корпусных конструкций, где предусмотрены клепаные и болтовые соединения [20, 41], для защиты стальных корпусов судов от кавитации и эрозии в подводных условиях [7, с. 87; 42].

В строительной технике в связи с развитием крупноблочного строительства появилась необходимость в создании эластичных герметиков, обеспечивающих надежную герметизацию подвижных конструкций. Для этих целей оказались пригодными тиоколовые герметики. Они применяются для герметизации наружных навесных стен, температурных и осадочных швов, для уплотнения оконных витражей, в качестве гидроизоляционного материала для кровель зданий [43—47]. Работы, проведенные в последние годы в СССР, обеспечили широкое применение герметиков в жилищном строительстве, а также в строительстве промышленных зданий [48, 49].

В дорожном строительстве герметики применяют для герметизации температурных, деформационных и усадочных швов в цементно-бетонных, бетонных и асфальтовых покрытиях автомобильных дорог, взлетно-посадочных площадок, рулежных дорожек, оросительных каналов водохранилищ и других сооружений, а также для герметизации поперечных стыков бетонной облицовки каналов, протяженностью на сотни километров [8].

В автомобиле- и автотракторостроении полисульфидные герметики используются в качестве замены резиновых прокладок для создания крепления неподвижных ветровых стекол к проему кузова, для защиты днища, крыльев и других частей конструкции от коррозии, для герметизации топливных резервуаров [8, 50, 51].

В СССР разработан широкий ассортимент полисульфидных герметиков, основные марки которых и области применения приведены в табл. 5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rubb. World, 1974, v. 169, № 5, p. 44—50.
2. Анухтина Н. П., Новоселок Ф. Б. и др. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Вып. 6. Киев, «Наукова Думка», 1970, с. 141.
3. Эрлих И. М., Анухтина Н. П., Новоселок Ф. Б. и др. Авт. свид. СССР 208827, 1967; Бюлл. изобр., 1968, № 4, с. 68.
4. Larsen R. J. IRI, 1971, v. 5, № 2, p. 62.
5. Анухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. «Каучук и резина», 1957, № 6, с. 7.
6. Лебедева М. П., Столярова Л. И. В кн.: Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. М., Изд. Акад. строит. и архит. СССР, 1962, с. 53.
7. Berenbaum M. B. In: Encyclopedia of Polymer Sciens and Technology. V. 11. Ed. H. Mark, 1969, v. 11, p. 425.
8. Bertozzi E. R., Rubb. Chem Techn., 1968, v. 44, № 1, p. 115.
9. Gobran R. H., Berenbaum M. B. In: Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. Part 2. Ed. J. P. Kennedy, E. G. M. Tornqvist. N. Y. — London, John Wiley a. Sons, 1969, v. 2, p. 805.
10. Химические реакции полимеров. Т. 1. Под ред. Е. М. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967, 503 с.

11. Лал Дж. В кн.: Катионная полимеризация. Под ред. П. Плеша. Пер. с англ. под ред. С. С. Медведева. М., «Мир», 1966, с. 422.
12. Lautenschleger F., Woodheur K. T. In: Cyclyc Monomer. Ed. K. Frisch. N. Y., Intersci., 1972, p. 341.
13. Berenbaum M. B. In: The Chemistry of Sulfides. Ed. A. V. Tobolsky. N. Y., Intersci., 1968, p. 224
14. Tobolsky A. V., Macknight W. J. Polymer Sulfur and Related Polymers. N. Y. — London, Intersci., 1965. 376 p.
15. Berenbaum M. B. In: Polyethers. Ed. N. G. Gaylord. N. Y., Intersci., 1962, p. III, p. 43.
16. Новоселок Ф. Б., Соколов В. Н., Анухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1726.
17. Насонова Т. П., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1971, т. Б13, с. 635.
18. Fettes E. M., Jorczak J. S. In: Polymer Processes. Ed. C. E. Schildknecht. N. Y., Intersci., 1956, p. 475.
19. Dansell E., Junghanns D. Plaste u. Kaut., 1967, Bd. 14, № 3, S. 181.
20. Dietz D., Wesser D. Plaste u. Kaut., 1964, Bd. 11, № 9, S. 518.
21. Polysulfide Polymer Sekisui Chemical Company LTD, 1969.
22. Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б., Анухтина Н. П. «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 35.
23. Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Анухтина Н. П. и др. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, № 1, с. 32.
24. Frensh D. M. Rubb. Chem. & Techn., 1969, v. 42, p. 1.
25. Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г., Насонова Т. П. и др. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 567.
26. Fettes E. M., Mark H. J. Appl. Polym. Sci., 1963, v. 7, p. 2239.
27. Fettes E. M., Mark H. J. Appl. Polym. Sci., 1964, v. 8, p. 603.
28. Тобольский А. В. Структура и свойства полимеров. Пер. с англ. под ред. Г. Л. Слоинского. М., «Химия», 1964, 322 с.
29. Foss O. In: Organic Sulfur Compounds. Ed. N. Kharasch. Oxford-N. Y., Pergamon press, 1961, p. 83.
30. Химические реакции полимеров. Т. 2. Под ред. Е. М. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967. 536 с.
31. Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Новоселок Ф. Б. и др. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Вып. II. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 60.
32. Таврин А. Е., Тейтельбаум Б. Я. ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 134; 1969, т. 185, с. 1065.
33. Мухутдинова Т., Аверко-Антонович А. А. В кн.: Химия и химическая технология. Труды КХТИ. Казань, 1972, вып. 50, с. 145—152.
34. Уисмер М. В кн.: Химические реакции полимеров. Т. 2. Под ред. Е. М. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1967, с. 328.
35. Fettes E. M. In: Organic Sulfur Compounds. Ed. N. Kharasch. N. Y., Pergamon Press., 1961, s. 266.
36. Анухтина Н. П., Новоселок Ф. Б., Сидорович Е. А. «Каучук и резина», 1967, № 9, с. 12.
37. Лабутин А. Л., Федорова Н. С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. Л., «Химия», 1966. 208 с.
38. Rubb. Age, 1970, v. 102, № 4, p. 40.
39. Middelton J. C. SPE J., 1960, v. 16, № 8, p. 644.
40. Барановская Н. Б. Герметики для авиационной техники. М., ВИАМ, 1965.
41. Wernike H. Plaste u. Kaut., 1962, Bd. 9, № 9, S. 433.
42. Ардов Д. И., Каменецкий И. Я., Федорова Г. А. Технология судостроения, 1965, № 5, с. 63.
43. Ватажина В. И., Панкратов В. Ф. Труды ВНИИНСМ. М., 1965, вып. 3, с. 52.
44. Применение герметиков в капитальном строительстве СССР. Под ред. А. И. Ганичева. ЦИНИС, Госстрой СССР, 1967. 208 с.
45. McKel J. H. J. IRI, 1969, v. 3, № 4, p. 170.
46. Rubb. World, 1970, v. 161, № 4, p. 34.
47. Meyer U. T. Building Mat., 1965, № 8, p. 8.
48. Куприянов В. Н. Труды ВНИИНСМ. М., 1967, вып. 17, с. 47.
49. Смыслова Р. А. Однокомпонентные тиоколовые герметики. М., 1972. 14 с.

50. *Leuchten W. E.* Adhesive Age, 1966, v. 9, № 7, p. 29.
51. *Mat. Design. Eng.*, 1965, v. 62, № 2, p. 119.
52. *Федорова В. Г., Смылова Р. А.* «Каучук и резина», 1964, № 8, с. 28.
53. *Смылова Р. А., Стрекопытова М. Г.* «Каучук и резина», 1967, № 8, с. 43.
54. Герметизирующие материалы. Под ред. Н. Б. Барановской. М., ВИАМ, 1967.
55. *Смылова Р. А.* В кн.: Неметаллические материалы. М., «Машиностроение», 1968, с. 145.
56. *Барановская Н. Б., Руденко М. И., Зельбет Л. Е.* «Каучук и резина», 1967, № 2, с. 28.
57. *Зарецкий Я. С., Распопова Л. В. и др.* «Строительные материалы», 1964, № 3 с. 16.
58. Проспект «Тиоколы и материалы на их основе», Казань, 1970.

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ
НА ОСНОВЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ**

Бурное развитие химии высокомолекулярных соединений способствовало значительному расширению количества различных мономеров, нашедших применение для синтеза новых каучукоподобных полимеров и сополимеров. К числу таких мономеров относятся органические окиси (эпокисы), из которых были получены эпоксидные каучуки [1—3].

Образование из эпокисей каучукоподобных полимеров связано с раскрытием напряженных окисных циклов под влиянием каталитических агентов и соединением в линейные цепи. Структурной особенностью этих каучуков является присутствие в основной полимерной цепи простых эфирных групп, придающих линейной молекуле большую гибкость [4]. Этот эффект обусловлен, по-видимому, низким потенциалом барьера вращения по связи углерод — кислород. В то же время полярность эфирного кислорода и наличие в цепи «внутренних диполей» должны привести к усилению межмолекулярных взаимодействий и повышению плотности энергии молекулярной когезии [1, 5, 6]. В результате подвижность цепей и свойства полимеров будет определяться сложным суммарным эффектом двух противоположно действующих факторов [1, 6]. Отсутствие ненасыщенных связей в основной цепи придает эпоксидным каучукам значительную стойкость к действию тепла, кислорода, озона и других агентов по сравнению с непредельными каучуками, полученными на основе диеновых мономеров.

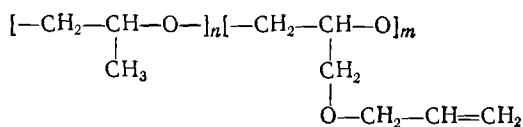
В литературе в качестве исходных материалов для синтеза эпоксидных каучуков описано применение окиси этилена (ОЭ), окиси пропилена (ОП), эпихлоргидрина (ЭХГ), тетрагидрофурана (ТГФ) и некоторых оксетанов. Наибольший практический интерес представляют каучуки на основе ОП [1, 2, 7—9], а также эпихлоргидриновые каучуки — гомополимер ЭХГ и сополимер ЭХГ и ОЭ [2, 3].

КАУЧУКИ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

Синтез и структура. Для синтеза каучукоподобных полимеров на основе окиси пропилена могут быть использованы катализаторы, получаемые взаимодействием хлорида железа (III) и окиси пропилена [1], диэтилцинк и воды [1, 10], триалкилалюминия, воды и ацетилацетона [1, 2, 11, 12], а также катализаторы, включающие алкилацетилацетонаты некоторых металлов [13, 14]. Возможность вулканизации пропиленоксидного каучука серой создается введением в цепь полимера звеньев непредельных эпоксидов

[1, 2, 15]. Чаще всего для этого пользуются аллилглицидиловым эфиром (АГЭ).

Структура пропиленоксидного каучука, содержащего непределенные звенья, может быть представлена следующей формулой:



Звенья АГЭ в цепи распределены практически равномерно и составляют 2—3,3% (мол.) [7, 9, 16].

Полимеры окиси пропилена обладают широким молекулярно-массовым распределением [10, 17]. Средневязкостная молекулярная масса фракций полипропиленоксида, полученного полимеризацией окиси пропилена системой диэтилцинк — вода, находилась в пределах от $4,2 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^6$.

Изучение ММР сополимеров окиси пропилена с аллилглицидиловым эфиром, полученных под влиянием того же катализатора, показало, что оно имеет бимодальный характер [18]. Авторы этой работы объясняют наблюдаемое ММР наличием двух типов активных центров катализатора, вызывающих образование фракций полимера разной молекулярной массы. Представления о возможности образования двух форм полимеров, отличающихся молекулярной массой, развивается и в других работах [10, 11].

При полимеризации окиси пропилена системами на основе диэтилцинка или триалкилалюминия в зависимости от природы катализатора и условий процесса образуются как кристаллические, так и аморфные продукты [1, 12]. Регулярно построенные, кристаллические формы могут возникнуть при соединении звеньев «голова к хвосту», а аморфные при соединении «голова к голове» или «хвост к хвосту» [12, 19—22]. Различные сочетания тех и других структурных фрагментов, обусловленные местом раскрытия связи в цикле и порядком чередования звеньев, будут определять соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере.

При сополимеризации окиси пропилена введение в цепь звеньев сомономера будет нарушать регулярность структуры цепи и способствовать получению аморфного продукта [18].

Работы по синтезу пропиленоксидного каучука (СКПО) в СССР проводятся во ВНИИСК. Была исследована сополимеризация бинарных смесей окиси пропилена с аллилглицидиловым эфиром, моноокисью бутадиена и моноокисью диаллила. В качестве катализаторов изучались системы на основе диэтилцинка, триэтилалюминия и триизобутилалюминия. Лучшие свойства показали сополимеры окиси пропилена с аллилглицидиловым эфиром. Наиболее эффективными оказались каталитические системы на основе триалкилалюминия, содержащие хелатирующий агент — ацетилацетон. Были исследованы основные закономерности полимеризации, уточнен состав каталитического комплекса, выбраны оптимальные

условия синтеза сополимеров и достигнута хорошая воспроизводимость по выходу сополимеров и их свойствам [23—25].

В каучук СКПО в качестве стабилизатора вводили около 1% антиоксиданта 2246 [2,2'-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенол)]. Исследования стабильности каучука [26] показали, что в течение длительного времени он может сохраняться без изменений.

СКПО белого цвета со слегка желтоватым оттенком. Потеря в массе при 105°C не превышает 0,5%, содержание золы 1,3—1,5%, основную массу ее, 0,7—0,8%, составляет алюминий [27].

Сополимеры окиси пропилена и аллилглицидилового эфира, полученные с применением каталитических систем триэтил- или триизобутилалюминий — вода — ацетилацетон, характеризуются широким и бимодальным фракционным составом молекулярных масс: низкомолекулярная фракция (до 10%) имеет $[\eta] = 0,5—1,0$ дл/г, а для высокомолекулярной фракции $[\eta]$ находится в пределах от 7 до 15 дл/г [28]. Соотношение низко- и высокомолекулярной фракции и значения их $[\eta]$ зависят от состава катализатора и условий полимеризации.

Бимодальный характер фракционного состава полимеров, получаемых в данном случае, соответствует представлениям, высказанным в работах [11, 12, 18], о возможности протекания процесса полимеризации на двух видах активных центров катализатора.

Интерес к разработке промышленных методов синтеза пропиленоксидного каучука возник у нескольких американских фирм, о чем свидетельствует значительное число патентов и публикаций [2]. В них указано на применение различных каталитических систем для полимеризации окиси пропилена, однако отсутствует описание технологии процесса.

Фирма «Дженерал Тайр энд Раббер Ко» (США) [15] в 1964 г. выпустила в опытных условиях небольшое количество вулканизуемого серой каучука на основе окиси пропилена под маркой дайнаджен. Сополимеризация осуществлялась под влиянием комплексного катализатора, состав которого точно не указывался. В качестве непредельного сомономеров могли быть использованы аллилглицидиловый эфир, моноокись бутадиена и другие соединения этого типа.

Фирма «Геркулес Паудер Ко» (США) [29] опубликовала сообщение о промышленном освоении нового эластомера под маркой парел-58, также представляющего собой сополимер окиси пропилена и аллилглицидилового эфира. Парел вулканизуется серой и по ряду свойств близок к натуральному каучуку.

В Японии фирма «Токуяма Сода Ко» [9] вырабатывает пропиленоксидный каучук, являющийся сополимером окиси пропилена и аллилглицидилового эфира. Масштабы производства не указываются.

Стремление удешевить пропиленоксидный каучук побудило Французский институт нефти [ФИН] в 1967 г. разработать новый способ получения полипропиленоксида, не содержащего непредельных звеньев. По мнению ФИН, отсутствие затрат на непредельный

сомonomер делает данный метод экономически более выгодным. Несмотря на рекламируемые экономически благоприятные перспективы, в литературе нет данных об использовании способа ФИИ в промышленных условиях.

Свойства и области применения. Пропиленоксидный каучук дайнаджен обладает удовлетворительной прочностью на разрыв, высокой эластичностью, озоностойкостью, погодостойкостью, способностью сохранять динамические свойства в широком интервале температур, теплостойкостью, а также удовлетворительной маслостойкостью [15]. Комплекс свойств этого каучука создает возможность использования его как каучука специального назначения в различных областях промышленности. Он применяется для изготовления деталей систем подвески в автомобилях, прокладок, работающих при высоких температурах, а также для изготовления деталей военно-транспортных средств, где требуются такие свойства, как высокая эластичность по отскоку, и особенно в тех случаях, когда необходимы озоностойкость и маслостойкость.

Каучук, выпускаемый в промышленных масштабах под маркой парел-58 [29], обладает высоким сопротивлением разрушению при многократном изгибе, легко формуется, шприцуются и может быть применен для армирования сложной арматуры с использованием обычного прессового оборудования. Ряд свойств этого каучука может быть сопоставлен со свойствами натурального каучука.

Свойства пропиленоксидного каучука СКПО, полученного в СССР, были исследованы во ВНИИСК.

Синтезированный сополимер ОП с аллилглицидиловым эфиром имел следующие характеристики:

Содержание звеньев аллилглицидилового эфира, % (мол.)	1,5—3,0
Характеристическая вязкость невальцованного образца, дл/г	12—15
Вязкость по Муни (Б-1-4-100) вальцованного образца	50—60
Температура стеклования, °C	—74

Вулканизация СКПО осуществлялась с помощью серы и ускорителей [30]. Рецептатура резиновой смеси, в ч. (масс.), указана ниже:

Каучук	100
Окись цинка	3,0
Стеариновая кислота	1,0
Сера	1,0
Тетраметилтиурамдисульфид	1,5
Меркаптобензотиазол	0,8
Сажа типа ISAF	35

Резиновые смеси из СКПО прекрасно обрабатываются, что связано со способностью каучука к деструкции при обычных и повышенных температурах. Опыты, проведенные на вулканометрах

«Агфа» и «Вуремо», показали, что смеси приведенного состава вулканизируются при температурах от 143 до 160 °С. В качестве оптимальной была выбрана температура 150 °С; продолжительность вулканизации 30—40 мин.

Свойства вулканизатов на основе каучука СКПО, ненаполненных (I) и наполненных (II), приведены ниже:

	I	II
Напряжение при удлинении 300 %, МПа		
при 20 °С	2,1	7,9
при 100 °С	—	7,3
Сопротивление разрыву, МПа		
при 20 °С	16,1	22,6
при 100 °С	—	14,0
после теплового старения при 150 °С в течение 1 сут	—	16,0
Относительное удлинение, %		
при 20 °С	690	630
при 100 °С	—	520
после теплового старения при 150 °С в течение 1 сут	—	320
Остаточная деформация после сжатия на 20 % через 24 ч при 100 °С, %	—	45
Эластичность по отскоку на приборе Шоба		
при 20 °С	77	49
при 100 °С	89	65
Твердость по Шору	50	73
Истираемость, мм ³ /Дж	—	0,02
Теплообразование по Гудричу		
температура, °С	—	36
остаточная деформация, %	—	1
Температура хрупкости, °С	—	—64

Высокие значения сопротивления разрыву ненаполненных смесей пропиленоксидного каучука указывают на наличие или образование при растяжении кристаллической структуры. Струнский с помощью рентгеноструктурного анализа показал, что сополимеры СКПО, полученные в различных условиях, содержат до 20 % кристаллической фазы. Следует также отметить, что вулканизаты характеризуются низкой остаточной деформацией при испытаниях на сжатие.

Эластичность по отскоку (определенная на эластометре КС при частоте около 30 Гц) в интервале температур от 20 до 100 °С составляет соответственно для ненаполненной резины 66—85 %, а сажевого вулканизата 46—68 %. Таким образом, для резин СКПО характерно резкое увеличение эластичности с ростом температуры. Это подтверждается данными по эластометру Шоба. В связи с низкой температурой стеклования динамический модуль упругости для ненаполненной резины уже при —45 °С (и далее до 100 °С) имеет низкое значение — 3 МПа. Для сажевых резин величина динамического модуля в интервале температур от —45 до 120 °С составляет от 6,6 до 4,4 МПа [8].

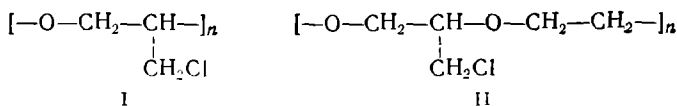
Вулканизаты отличаются также удолетворительным сопротивлением истиранию и температуростойкостью (до 100 °С), высокой стойкостью к действию воды, щелочей и озона, теплостойкостью (до 130 °С, а с использованием противостарителей до 150 °С), стойкостью к воздействию растворителей и масел.

Комплекс ценных свойств вулканизатов из СКПО указывает на перспективность его применения в резинотехнических изделиях, прорезиненных тканях, озоностойких покрытиях и других изделиях. Высокая прочность, эластичность, малые механические потери при многократных деформациях делает СКПО перспективным для применения также и в шинных изделиях.

КАУЧУКИ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНА

Синтез и структура. Эластомеры из эпихлоргидрина в полупромышленном масштабе были впервые получены в США в 1964—1965 гг. [2, 3, 31]. В дальнейшем в США и Японии было создано промышленное производство этих каучуков [32—35]. Они являются каучуками специального назначения.

Известны два вида эпихлоргидриновых каучуков: гомополимер эпихлоргидрина (I) и сополимер эпихлоргидрина с окисью этилена (II) при мольном отношении сомономеров 1 : 1:



Оба каучука получают путем полимеризации каталитическими системами на основе алюминийалкилов.

В статьях [3, 36—37] рассматриваются главным образом свойства полимеров и сополимеров. В патентах, принадлежащих преимущественно США, для полимеризации ЭХГ и сополимеризации с ОЭ и другими окисями описываются каталитические системы, получаемые как и для полимеризации окиси пропилена, взаимодействием триэтил- или триизобутилалюминия с водой, указывается на эффективность введения в каталитическую систему хелатных агентов, в особенности ацетилацетона [2, 3].

Имеются также указания на возможность применения более сложных каталитических систем, включающих наряду с триэтилалюминием и водой также диэтилцинк [14] или ацетилацетонаты металлов. Наиболее эффективным в данном случае оказался катализатор, содержащий ацетилацетонат цинка [14].

В японской статье [38] имеется краткое описание технологического процесса получения эпихлоргидринового каучука, не дающее, однако, ясного представления о деталях производства.

Гомополимер ЭХГ и сополимер ЭХГ и ОЭ могут быть получены как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. В отсутствие стереоспецифических катализаторов преимущественно образуются атактические структуры [37]. При полимеризации ЭХГ

а также возможно соединение звеньев «голова к хвосту» и «голова к голове», что будет определять характер строения цепи поли-эпихлоргидрина. Исследования показали, что последний содержит 4% звеньев, соединенных «голова к голове» и «хвост к хвосту» [39]. Вследствие значительной нерегулярности основной цепи сополимер ЭХГ и ОЭ получается в атактической форме [37].

Во ВНИИСК разрабатываются процессы получения эпихлоргидриновых каучуков: гомополимерного и сополимерного. В качестве катализаторов используются системы на основе триалкилалюминия [40, 41].

Как уже указывалось, производство эпихлоргидриновых каучуков было создано в США. Фирма «Гудрич Ко» по лицензии фирмы «Геркулес Паудер Ко» в 1965 г. организовала выпуск эпихлоргидриновых каучуков на полупромышленной установке в г. Эвон-Лейке (штат Огайо) под коммерческими марками гидрин-100 — гомополимер ЭХГ и гидрин-200 — сополимер ЭХГ и ОЭ. В 1970 г. эта установка была доведена до промышленных масштабов [31]. Фирма «Геркулес» в 1970 г. ввела в эксплуатацию завод по производству эпихлоргидриновых каучуков в г. Хаттисберг (штат Миссисипи). Каучуки выпускаются под марками герклор Н, или СО (классификация ASTM), — гомополимер ЭХГ и герклор С, или ЕСО (классификация ASTM), — сополимер ЭХГ и ОЭ. Мощность завода в г. Эвон-Лейке составляет 3,6 тыс. т/год, в г. Хаттисберге 4,5 тыс. т/год [32].

В последние годы фирмой «Джеон Ко» (Япония) по лицензии фирмы «Геркулес» также организовано производство эпихлоргидриновых каучуков под марками джекрон-1000 (гомополимер) и джекрон-2000 (сополимер). Мощность установки, по-видимому, опытно-промышленного масштаба, составляет 240—360 т/год [33]. Общая мощность заводов по получению эпихлоргидриновых каучуков в капиталистических странах составляет 14 тыс. т/год [35].

Свойства и области применения. Для гомополимера ЭХГ и сополимера ЭХГ и ОЭ, полученных каталитической полимеризацией на алкилалюминиевых катализаторах, известны следующие данные об их свойствах [3]:

	Гомополимер ЭХГ	Сополимер ЭХГ и ОЭ
Степень полимеризации	Около 5000	Около 20 000
Содержание хлора, %	38,4	26
Плотность, кг/м ³	1360	1270
Характеристическая вязкость в α-хлорнафталине при 100°C, дл/г	1,4—2,0	3,0—6,0
Вязкость по Муни	35—75	80—120

Для вулканизации эпихлоргидриновых каучуков, имеющих насыщенный характер, не может быть применена сера. Эти каучуки содержат хлорметильные группы (см. структуры I и II) с подвижным хлором и вулканизируются с помощью полифункциональных аминов и тиосоединений, например этилентиомочевины, меркапто-

имидазолина, реагирующихся с хлором в присутствии окисей металлов и образующих поперечные связи между полимерными цепями.

Эпихлоргидриновые каучуки обладают комплексом свойств, делающих их весьма ценным материалом для промышленного использования. Одно из отличительных качеств этих каучуков — их маслобензонефтестойкость [42]. Маслостойкость гомополимера ЭХГ и сополимера ЭХГ и ОЭ выше, чем хлоропренового, бутадиен-нитрильного и акрилатного каучуков. Оба эпихлоргидриновых каучука, являясь насыщенными соединениями, обладают более высокой озоностойкостью, чем хлоропреновый и бутадиен-нитрильный каучук. Газопроницаемость эпихлоргидриновых каучуков ниже, чем бутилкаучука [3, 36, 37] и бутадиен-нитрильного каучука [36]. Особый интерес представляет сочетание высокой маслобензостойкости с удовлетворительной морозостойкостью ($-40 \div -45^\circ\text{C}$) у сополимера ЭХГ и ОЭ, который в этом отношении значительно превосходит бутадиен-нитрильный и акрилатный каучуки. Введение в сополимер пластификатора позволяет понизить температуру, при которой еще сохраняется эластичность, до -62°C [43]. Эти свойства дают возможность применять сополимер для изготовления деталей, используемых в нефтяной промышленности, в частности для шлангов, работающих в условиях севера, а также для деталей автомобилей и самолетов. Хлорсодержащие группы придают гомополимеру ЭХГ огнестойкость [3], а насыщенность увеличивает стабильность эластомеров [37].

Гомо- и сополимеры ЭХГ вследствие лучшей теплостойкости могут применяться при более высоких температурах, чем хлоропреновый или бутадиен-нитрильный каучук, например для прокладок в маслобаках и моторах [36]. Стойкость к диффузии паров масел, хладоагентов и топлива дает возможность эффективно использовать эпихлоргидриновые каучуки в холодильных установках, газовых диафрагмах и т. п. [35].

Свойства эпихлоргидриновых каучуков, полученных и исследованных во ВНИИСК, обсуждаются ниже.

Образцы гомополимера ЭХГ (каучук СКЭХГ) имели следующие свойства [40]: плотность 1350 кг/м^3 , температура стеклования -28°C , вязкость по Муни 30—50. Внешний вид гомополимера — белая рыхлая масса. В качестве стабилизатора для этого каучука применялся сантавайт кристаллс — бис(3-метил-5-трет-бутил-4-гидроксифенол)сульфид.

Вулканизация каучука осуществлялась с помощью 2-меркаптоимидазолина, рецептура, в ч. (масо.), резиновой смеси указана ниже:

Каучук	100	Окись свинца (I)	5,0
Стеарат цинка	1,0	Сажа типа НАФ	50,0
Дибутилдитиокарбамат никеля	2,0	2-Меркаптоимидазолин	1,5

Вулканизацию проводили при 150°C в течение 30 мин.

Физико-механические свойства вулканизатов на основе гомополимера ЭХГ характеризуются следующими показателями:

Продолжительность термостатирования, при 150 °С, ч	0	6	12
Сопротивление разрыву, МПа	17,0	20,3	20,3
Относительное удлинение, %	400	220	180
Остаточное удлинение, %	10	8	5
Остаточная деформация при сжатии 20% в течение 24 ч, %	49	19	8
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	11	12	16
при 100 °С	34	36	36
Твердость по Шору	78	82	83
Степень набухания в смеси бензин+бензол (3:1) за 24 ч, %	—	8	—

После теплового старения при 150 °С вулканизаты на основе эпихлоргидриновых каучуков характеризовались следующими свойствами:

Продолжительность старения, сут	1	3	5
Напряжение при удлинении 100%, МПа	12,9	15,4	14,9
Сопротивление разрыву, МПа	21,6	18,4	18,9
Относительное удлинение, %	180	130	145

Сравнение основных свойств каучука СКЭХГ и его вулканизатов с литературными данными, известными для гидрина-100 [44], указывает, что по общему комплексу свойств имеется практически полная аналогия.

Образцы сополимера ЭХГ с ОЭ (каучук СКЭХГ-С) имели следующие свойства: плотность при 20°С 1260 кг/м³; температура стеклования — 44,7 °С; вязкость по Муни 70—80; содержание хлора 25,8% (масс.), что соответствует эквимолекулярному соотношению звеньев эпихлоргидрина и окиси этилена.

В таблице приведены основные свойства сажевых резин из СКЭХГ-С, полученных по той же рецептуре и при тех же условиях, что и резины из СКЭХГ.

Приведенные в таблице сравнительные данные позволяют сделать вывод, что СКЭХГ-С по свойствам практически близок к гидрину-200.

Синтетические каучуки на основе органических окисей — пропиленоксидный и эпихлоргидриновый — являются новыми эластомерами, обладающими комплексом весьма ценных физико-механических свойств. Производство и потребление этих марок синтетических каучуков будет постоянно расширяться как за рубежом [45], так и в нашей стране.

Показатели	СКЭХГ-С		Гидрин-200	
	без термо- статирования	после термо- статирования при 150 °С в течение 6 ч	без термо- статирования	после термо- статирования при 150 °С в течение 6 ч
Сопротивление разрыву, МПа	19,8	17,6	20,2	18,0
Относительное удлинение, %	285	210	250	195
Остаточное удлинение, %	10	5	10	5
Остаточная деформация после сжатия на 20% после выдержки при 100° С, %				
в течение 24 ч	36	18	34	17
в течение 72 ч	64	30	65	32
Эластичность по отскоку, %				
при 20° С	27	26	26	26
при 100° С	42	43	48	49
Твердость по Шору	90	85	87	85
Сопротивление раздиру, кН/м	90	—	90	—
Коэффициент морозостойкости				
при -25° С	0,53	—	0,57	—
при -35° С	0,20 *	—	0,20	—
Степень набухания в смеси бензин + бензол (3:1), % (масс.)	9,5	—	10,4	—

* В дальнейшем морозостойкость была улучшена [46, 47].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фурукава Д., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. Пер. с англ. под ред. Н. С. Ениколопяна и В. А. Кабанова. М., «Мир», 1965. 478 с.
2. Пат. США 3135705, 1964; 3158580, 1960; 3158581, 1964; 3275573, 1966; франц. пат. 1229090, 1960; 1351584, 1964.
3. Vandenberg E. J. Rubb. Plast. Age, 1965, v. 46, № 10, p. 1139—1143.
4. Бильмеер Ф. Введение в химию и технологию полимеров. Пер. с англ. под ред. В. А. Каргина, М., ИЛ, 1958. 570 с.
5. Долгопосок Б. А. Вестн. АН СССР, 1963, № 4, с. 9—21.
6. Горин Ю. А., Родина Э. И., Раппопорт Л. Я. Высокомолекуляр. соед., 1969, т. Б11, с. 512—515.
7. Горин Ю. А., Галкина Г. И., Макашина А. Н. и др. «Каучук и резина», 1968, № 8, с. 2—4.
8. Горин Ю. А., Галкина Г. И., Марей А. И. и др. ЖПХ, 1971, т. 44, № 11, с. 2492—2498.
9. Промышленность СК за рубежом (обзоры зарубежной литературы), 1971, вып. 3, с. 34.
10. Booth C., Higginson W. C. E., Powell E. Polymer, 1964, v. 5, № 5, p. 479.
11. Burgess A. L., Colclough R. O., The Chemistry of Polymerisation Processes. London, 1966, p. 41—68.
12. Vandenberg E. J. J. Polym. Sci., 1969, A-1, v. 7, p. 525—567.
13. Kuntz J., Kroll W. R. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, № 7, p. 1601—1621.
14. Hsieh H. L. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, № 10, p. 2425—2438.

15. Gruber E. E., Meyer D. A., Swart G. H. *e. a.* Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 1964, v. 3, № 3, p. 194—199.
16. Canad. Chem. Process, 1963, v. 47, № 8, p. 41.
17. Allen G., Booth C., Price C. Polymer, 1967, v. 8, № 8, p. 397—401.
18. Cooper W., Pope G. A., Vaughan V. Europ. Polym. J., 1968, v. 4, № 2, p. 207—216.
19. Price C. C., Spector R., J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 9, p. 1601—1621.
20. Price C. C., Spector R., Tumolo A. L. J. Polym. Sci., 1967, A-1 v. 5, p. 407—416.
21. Inoue S., Tsuruta T., Joshida N. Makromol. Chem., 1964, Bd. 79, S. 34—41.
22. Marker L., Aggarwal S. L., Holl P. E. *e. a.* Kaut. u. Gummi Kunst., 1966, Bd. 19, S. 337—346.
23. Горин Ю. А., Галкина Г. И. и др.; Горин Ю. А., Соколова С. Г. Отчеты ВНИИСК, 1966—1975 гг.
24. Горин Ю. А., Соколова С. Г. Отчет ВНИИСК, 1972 г.
25. Монозон С. М., Подчекаева В. И. Отчет ВНИИСК, 1975 г.
26. Львов Ю. А., Сендерская Е. Е. Отчет ВНИИСК, 1974 г.
27. Исакова Н. А., Храмченко Н. И. Отчет ВНИИСК, 1975 г.
28. Горин Ю. А., Горн И. К., Галкина Г. И. и др. Отчет ВНИИСК, 1972 г.
29. Polymer Age, 1971, v. 2, № 11, p. 452.
30. Рейх В. Н., Галанов О. П., Красильникова В. М. «Каучуки и резина», 1970, № 6, с. 1—3.
31. Chem. Eng. News, 1965, v. 43, № 30, p. 27.
32. Rubb. World, 1970, v. 161, № 5, p. 69.
33. Промышленность СК за рубежом, 1971, вып. I, с. 72.
34. Rubb. Age, 1973, v. 105, p. 11.
35. Промышленность СК за рубежом, 1972, вып. II, с. 5.
36. Turner R. W. Rev. gen. caout., 1971, v. 48, № 3, p. 255—259.
37. Adank G., Coshorn T. K. Angew. makromol. Chem., 1971, № 16—17, p. 103—115.
38. Rikio N. J. Soc. Rubb. Ind. Japan, 1973, v. 46, № 1, p. 65.
39. Steller K. E. Polym. Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 209.
40. Арефьева Т. Г., Галанов О. П., Горин Ю. А. и др. Промышленность СК, 1971, № 3, с. 11—12.
41. Арефьева Т. Г., Галанов О. П., Горин Ю. А. и др. Промышленность СК, 1972, № 10, с. 18—19.
42. Gummi Asbest Kunst., 1971, Bd. 24, № 5, S. 490.
43. Rubb. Age, 1969, v. 101, № 12, p. 1.
44. Новые эпихлоргидриновые каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966, с. 38.
45. Chem. Age, 1973, v. 106, p. 12—13.
46. Горин Ю. А., Соколова С. Г. Отчет ВНИИСК, 1975.
47. Монозон С. М., Подчекаева В. И. Отчет ВНИИСК, 1976.

РАЗДЕЛ **V**

ЛАТЕКСЫ

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ

Из латексов получают многие материалы, изготовление которых непосредственно из каучука вообще невозможно или крайне затруднительно (пенорезина, водоразбавляемые краски, искусственные кожи, адгезивы и др.). Поэтому еще до второй мировой войны латекс натурального каучука заменил каучук при изготовлении ряда изделий, несмотря на недостаточную разработанность технологии его использования (и более высокую стоимость каучука в латексе). Появление синтетических латексов сначала в виде полупродуктов эмульсионного каучука, а затем и в виде готовых продуктов со специфическими свойствами привело к возникновению ряда принципиально новых производств.

Первые синтетические латексы появились в 1930-е гг. В СССР — это латекс на основе бутадиена ДАБ, промышленное производство которого началось в 1938 г., и хлоропреновый латекс. После войны было создано производство латекса ДВХБ-70 (сополимер бутадиена с винилиденхлоридом), бутадиен-стирольных латексов на основе полупродуктов эмульсионного каучука СКС-30, бутадиен-пипериленовых латексов (ДБП-25; ДБП-30 и ДБП-60).

Процессы переработки латексов в гораздо меньшей степени связаны с загрязнением атмосферы, чем это имеет место для растворов каучуков, что стало особенно важным в последнее десятилетие.

Насколько быстро растет потребление синтетических латексов в развитых странах, видно хотя бы из данных, приведенных в табл. 1 [1].

Объемы производства различных товарных латексов в капиталистических странах составляют приблизительно от 5 до 30% от объемов производства соответствующих каучуков. Так, производство только бутадиен-стирольных латексов составляло в 1973 г. в США около 11% от производства бутадиен-стирольных каучуков и 6,5% от выпуска всех видов каучуков [2].

Еще при разработке технологии получения первых товарных латексов возникли проблемы, не потерявшие актуальности и сегодня, — это вопросы повышения устойчивости латексов, их концентрации, полноты удаления непрореагировавших мономеров.

Автор обширной монографии, посвященной получению и переработке синтетических латексов, Блэкли [3, с. 264] пишет: «...латексной технологии в общем сильно повезло в том отношении, что до последнего времени основным методом производства большинства синтетических каучуков общего назначения был метод эмуль-

Таблица 1

Потребление латексов в США (в тыс. т) *
(в расчете на сухое вещество)

Тип латекса	1961 г.	1966 г.	1971 г.	1975 г. (оценка)
Бутадиен-стирольные	145	217	272	314
Винилацетатные	63	108	172	235
Акрилатные	31	72	136	199
Натурального каучука	43	45	72	78
Винилхлоридные **	9	18	20	22
Бутадиен-нитрильные	11	13	13	13
Хлоропреновый	11	12	13	15
Винилпиридиновые	7	9	11	13
Другие	18	20	22	27
Итого	340	525	734	907

* Данные фирмы Б. Ф. Гудрич «Кемикл Ко», США.

** Включая винилхлоридный латекс.

сионной полимеризации». Однако товарные латексы должны обладать специфическими свойствами, без которых их дальнейшая переработка была бы невозможной. А получение латексов, обладающих такими свойствами, по существу началось лишь после того, как латексная технология оформилась в самостоятельную отрасль со специфическими «латексными» процессами и соответствующим оборудованием.

ЛАТЕКС КАК КОЛЛОИДНАЯ СИСТЕМА

Синтетический латекс представляет собой коллоидную дисперсию типа масло в воде. Частицы каучука (масляная фаза) в латексе имеют обычно размеры от нескольких десятков до сотен нанометров (редко менее 10 и более 1000 нм). Как всякая дисперсная система с развитой поверхностью раздела, латексы термодинамически нестабильны. Для сохранения коллоидных свойств системы в течение длительного времени поверхность раздела следует гидрофилизовать, что достигается введением в систему дифильных поверхностно-активных веществ (ПАВ), например солей карбоновых кислот различной природы и строения. Адсорбированные на поверхности раздела гидратированные молекулы и ионы ПАВ образуют защитные слои. Эффективная толщина таких слоев, оцененная по данным вискозиметрических [4, 5], dilatометрических [6], термографических [7] измерений, изменяется от нескольких единиц до десятков нанометров в зависимости от природы и количества образующего их эмульгатора, а также от степени заполнения поверхности частиц адсорбированным эмульгатором (так называемой адсорбционной насыщенности). Адсорбционная насыщенность синтетических латексов обычно лежит в диапазоне от

10 до 100%. В состав защитных слоев входит гидратная вода, под которой следует понимать часть воды, остающейся в межфазном пространстве в условиях астабилизирующих воздействий, например при течении латекса, при его замораживании и т. п. Иногда защитные слои содержат функциональные группы сополимера, например карбоксильные или сульфогруппы олигомеров, образовавшиеся в процессе эмульсионной полимеризации при взаимодействии персульфата калия с мономером. Такие группы способны стабилизировать частицы латекса в присутствии сравнительно небольших количеств эмульгатора или вовсе без него.

Природа и количество ПАВ, входящих в защитные оболочки, в основном определяют коллоидно-химические свойства латексов. Все другие компоненты системы, в том числе и полимер, образующий латексные глобулы, как правило, в гораздо меньшей степени влияют на коллоидно-химические характеристики и в первую очередь на такое фундаментальное свойство латексов, как устойчивость.

Способность системы сохранять дисперсность во времени при отсутствии внешних астабилизирующих воздействий далеко не исчерпывает требований к устойчивости синтетических латексов. В отличие от латексов — полупродуктов эмульсионных каучуков, которые должны сохранять устойчивость лишь на стадиях полимеризации и отгонки незаполимеризовавшихся мономеров, товарные латексы подвергаются в процессе их получения и переработки ряду дополнительных специфических воздействий: механических [8—12], замораживанию-оттаиванию [13—16], испарению влаги с поверхности и в объеме [8, 17, 18], а также в латексы вводят электролиты [9, 19—24], наполнители, неионные эмульгаторы в качестве стабилизаторов [23, 25—28]. Во многих случаях требуется ограниченная устойчивость к одним и высокая — к другим коагулирующим воздействиям. Например, при проведении процесса агломерации частиц латекс должен обладать лишь ограниченной устойчивостью к агломерирующим воздействиям, препятствующей макрокоагуляции; этот же латекс в процессе дальнейшей переработки при получении на его основе пенорезины должен обладать высокой устойчивостью к механическим воздействиям, но ограниченной устойчивостью к действию специфических химических агентов — латекс должен быстро желатинировать. (Иногда желательно даже, чтобы латекс желатинировал при повышенной температуре без введения специальных агентов. Такой процесс положен, например, в основу одного из способов получения пенорезинового подслоя при производстве ковров.)

Требуемая степень устойчивости на каждой стадии получения и переработки латексов достигается самыми различными приемами.

Наряду с устойчивостью вязкость латексов является важнейшим технологическим параметром, во многом определяющим их поведение в процессе получения и при последующей переработке. Особенно большое значение имеет реологическое поведение кон-

центрированных латексов в первую очередь для получения изделий из пенорезины, качество которых находится в прямой зависимости от концентрации латексов. Лишь при концентрациях ниже 25% латексы обнаруживают ньютоновское поведение. При больших концентрациях латексы — неньютоновские жидкости [29], и их вязкость зависит от среднего размера частиц (рис. 1) [30], полидисперсности [31], а также от состава межфазных слоев, стабилизирующих эти частицы [4]. С увеличением среднего размера частиц и полидисперсности при прочих равных условиях вязкость понижается. Это обусловлено тем, что при возрастании среднего размера частиц уменьшается частичная концентрация и суммарная поверхность раздела, а следовательно, уменьшается влияние защитных слоев.

Увеличение полидисперсности приводит к увеличению максимальной плотности упаковки (равной 0,74 для монодисперсной системы) и к понижению вязкости. Недавно было показано [32], что увеличение полидисперсности частиц в реальных условиях, например в результате агломерации, приводит к сравнительно небольшому увеличению плотности упаковки. Значительно большее влияние на понижение вязкости при этом оказывает, во-первых, уменьшение количества воды, иммобилизованной на поверхности частиц, и, во-вторых, возможность более свободного скольжения соседних слоев такого латекса по сравнению с исходным латексом. С понижением температуры вязкость латекса возрастает [30, 33—35] вплоть до потери им текучести. Так называемая температура желатинизации* повышается при введении в латекс гидрофильных

* В данном случае под желатинизацией не вполне правильно понимают обратимое пастообразование.

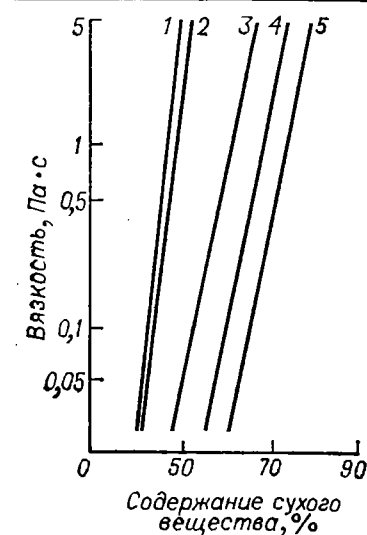


Рис. 1
Концентрационная зависимость вязкости латексов с частицами различного размера:
1—50 нм; 2—60 нм; 3—80-90 нм; 4—165 нм;
5—200 нм.

коллоидов, образующих тиксотропные структуры, характерные для систем с большим количеством связанной воды. Это относится также к латексам, сополимер которых содержит гидрофильные группы (например, карбоксильные) [36, 37]. При достаточном содержании таких групп вязкость может возрастать в несколько десятков раз [38].

Введение электролита в латекс способствует понижению вязкости. Однако это влияние сравнительно невелико, если концентрация электролита не превышает той, при которой наступают предкоагуляционные явления. С другой стороны, при тщательном удалении электролита, например диализом [39], вязкость латекса возрастает вплоть до потери им текучести даже при низкой концентрации полимера.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ

Получение синтетических латексов — многостадийный технологический процесс, включающий эмульсионную полимеризацию и отгонку незаполимеризовавшихся мономеров в качестве обязательных технологических операций, а также агломерацию и концентрирование — при получении латексов с высокой концентрацией сухих веществ. Кроме того, многие латексы подвергают загущению, дополнительной стабилизации, добавляют в латексы антиоксиданты.

Мы рассмотрим лишь такие технологические операции или их особенности, которые отличаются от соответствующих процессов получения эмульсионных каучуков.

Полимеризация. Товарные латексы обычно стремятся получить с высокой концентрацией полимера. Это обусловлено как экономическими соображениями, так и качеством получаемых на основе латексов изделий. Обычно продукты эмульсионной низкотемпературной полимеризации после отгонки незаполимеризовавшихся мономеров содержат менее 30% сухих веществ. Средний размер частиц в них составляет 50—150 нм. При концентрировании таких латексов вязкость системы резко возрастает, и при содержании сухих веществ около 50% латекс становится непригодным для переработки. Для получения текучих латексов с высокой концентрацией в процессе полимеризации необходимо обеспечить образование крупных частиц. Этого можно достигнуть уменьшением концентрации эмульгатора [40], но заметное увеличение размеров частиц (рис. 2) обеспечивается лишь при очень низких концентрациях эмульгатора и соответственно резко пониженной скорости полимеризации (рис. 3) [40]. Для обеспечения стабильности такой системы в промышленности эмульгатор добавляют в процессе полимеризации (например, таким образом получают латексы низкотемпературной полимеризации типа 2100 или 2105). При этом для достижения конверсии 60% требуется почти 60 ч. В общем получать латексы с большим размером частиц и широким их распределением по величине непосредственно в процессе полимеризации считается непрактичным, хотя имеются сообщения о получении

таких латексов путем дозированного в процессе полимеризации введения мономеров и эмульгатора с одновременным варьированием условий перемешивания [41]. В этом случае с полимеризацией совмещается агломерация частиц.

Повышенное соотношение масляной и водной фазы (150:100; 100:100), нередко используемое при получении товарных латексов, также обусловлено стремлением увеличить концентрацию. С этим же отчасти связано и увеличение конверсии. Влияние процессов разветвления макромолекул и межмолекулярной сшивки, приводящих к появлению микрогеля [42, с. 33—35], уменьшается, если сополимер содержит большое количество винильного компонента. С другой стороны, влияние микрогеля на качество изделий уменьшается, если латексы применяются в сочетании с наполнителями (например, минеральными). Поэтому часто процесс полимеризации проводят до практически полного исчерпания мономеров (латексы «глубокой полимеризации» СКС-65ГП, СКС-85ГП, СКС-40-1ГП, СКС-50ГПС, ДММА-65ГП и др.). Разработаны специальные приемы, обеспечивающие сохранение достаточной скорости процесса полимеризации при высоких конверсиях. Преимущество такой технологии, помимо повышения концентрации латекса, заключается в уменьшении количества мономеров, подлежащих отпарке и регенерации.

Очень широко (от 5 до почти 100 °С) варьируется температурный режим полимеризации.

При получении товарных латексов находят также достаточно широкое применение (особенно в последние годы [43]) специфические приемы, обеспечивающие гетерогенную структуру глобул в отношении состава сополимеров, в литературе для обозначения соответствующих процессов используются, кроме давно принятого

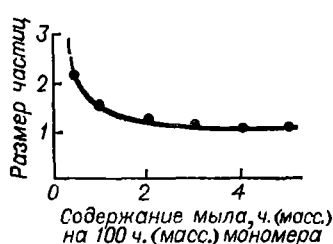


Рис. 2

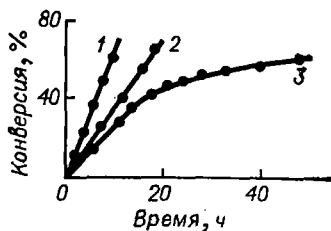
Влияние содержания мыла жирных кислот на теоретический относительный размер частиц

Размер частиц, полученных в присутствии 5 ч. (масс.) мыла, принят за 1.

Рис. 3

Кинетика полимеризации латексов SBR при 5 °С, постоянном количестве мономера в воде и различном количестве эмульгатора:

1—180 ч. воды, 4 ч. мыла жирных кислот; 2—130 ч. воды, 3 ч. мыла жирных кислот; 3—70 ч. воды, 2 ч. мыла.



термина «привитая полимеризация», некоторые новые термины: «эпикапсулирование» и получение «tapered latices».

Мономеры, используемые при получении товарных латексов, в общем не отличаются от тех, которые применяются при синтезе эмульсионных каучуков. Однако их соотношение в латексной технологии варьируется гораздо шире. Чаще получают сложные по составу, например, тройные сополимеры, содержащие звенья метакриловой кислоты, ее солей и эфиров.

Эмульгаторы имеют особое значение в латексной технологии, поскольку они остаются в товарном латексе, оказывая существенное влияние на его основные коллоидно-химические характеристики и в первую очередь на устойчивость. Поэтому ассортимент эмульгаторов в латексной технологии весьма разнообразен и постоянно увеличивается.

В зависимости от природы гидрофильных групп ПАВ можно разбить на следующие классы: анионоактивные, катионоактивные, амфотерные и неионные, каждый из которых в соответствии с химическим составом гидрофильной (карбоксильные группы, сульфаты, сульфонаты) и гидрофобной части (алкил, алкиларил и т. д.) может быть разбит на соответствующие группы.

Наиболее широко (особенно при получении бутадиен-стирольных латексов) используются анионоактивные эмульгаторы, в первую очередь соли карбоновых кислот с длиной цепи от C_{12} до C_{16} . Они эффективны в диапазоне pH 9—11 и менее пригодны при получении латексов на основе мономеров с легкоомыляемыми группами; аммониевые или аминомыла (этаноламин, морфолин), эффективны при pH 8—9. Алкилсульфаты и алкил(арил)сульфонаты пригодны в широком диапазоне значений pH водной фазы. Некоторые ПАВ такого типа иногда используют в качестве дополнительных эмульгаторов*.

Катионоактивные эмульгаторы (соли высших аминов, диаминов, четвертичные соли аммония, соли длинноцепочечных замещенных циклических аминов, производные пиридина) хорошо стабилизируют латексы в кислой среде.

Амфотерные эмульгаторы содержат как кислотную, так и основную гидрофильную группу и могут действовать как анионоактивные эмульгаторы в щелочной и как катионоактивные в кислой средах.

Неионные эмульгаторы, например продукты конденсации высших спиртов или фенолов и окиси этилена, в качестве гидрофильной части содержат оксиэтиленовую цепь. Их используют как в чистом виде, так и в смеси с анионными эмульгаторами [44].

Инициаторы, активаторы и другие ингредиенты полимеризуемой смеси в основном не отличаются от тех, которые используются при получении каучуков, хотя и в других дозировках.

* Можно еще упомянуть о разлагающихся анионоактивных эмульгаторах, например аммониевых солях карбоновых кислот. При нагревании изделий из латексов, стабилизированных такими ПАВ, аммиак удаляется, и водостойкость материала возрастает.

Отгонка незаполимеризовавшихся мономеров. Этот процесс аналогичен соответствующему процессу при получении эмульсионных каучуков и сводится к контакту латекса с водяным паром. Главные отличия обусловлены нежелательностью разбавления, а также тем, что повышенная концентрация многих латексов (до 50%) и часто их высокая адсорбционная насыщенность приводят к интенсивному образованию устойчивой пены. Поэтому при использовании принципа противотока пара и латекса в тарельчатых колоннах расстояние между тарелками должно обеспечивать предотвращение уноса пены. Используются специальные пеногасители (эмульсии полиметилсилоксана и оксигетилированные высшие спирты). Существуют и другие способы удаления мономеров из латексов [45]. Применение прямого тока в колоннах с насадкой диск—кольцо обеспечивает отгонку стирола из латексов высокостирольных полимеров при высоком содержании сухих веществ без уноса латекса в систему конденсации в отсутствие пеногасителя, но при этом расход пара увеличивается в 3—5 раз, а содержание стирола в латексе трудно обеспечить менее 0,1%.

Агломерация. Агломерация как самостоятельная (после полимеризации) технологическая стадия процесса получения концентрированных латексов заключается в принудительной астабилизации латекса, приводящей к укрупнению частиц и уменьшению их суммарной поверхности. В результате агломерации стабильность латекса возрастает (поверхностное натяжение латекса понижается)*.

В принципе любое воздействие на латекс, вызывающее его коагуляцию, можно было бы использовать для агломерации, являющейся по существу регулируемой коагуляцией. Однако на практике часто оказывается трудно прервать начавшийся процесс слияния частиц. Лишь некоторые астабилизирующие воздействия пригодны для проведения агломерации в техническом масштабе.

За последние полтора десятилетия проблеме агломерации был посвящен ряд исследований, результаты некоторых были положены в основу создания промышленных процессов.

Условно способы агломерации делят на две основные группы: химическая агломерация и агломерация под влиянием физических воздействий.

Термин «химическая агломерация» хотя и широко используется в литературе, отнюдь не является строгим, поскольку лишь в редких случаях химическая агломерация сопровождается химическими реакциями. Общим для данной группы методов является лишь введение в латекс дополнительных веществ.

Проверялось действие бензола, толуола, ацетона, спирто-бензольной смеси и других растворителей полимерной фазы и (или)

* Понижение поверхностного натяжения может служить критерием степени агломерации, хотя более надежно с технологической точки зрения возрастание концентрируемости латекса, являющееся, собственно, целью агломерации. (Под концентрируемостью следует понимать содержание сухих веществ в латексе при заданной вязкости.)

эмульгатора [46]. Процесс агломерации протекал вследствие уменьшения адсорбционной насыщенности (при набухании частиц или растворении эмульгатора), затем растворитель отгоняли, а латекс концентрировали упариванием. Для достижения необходимой степени агломерации требуются большие количества растворителя (около 100% от объема полимера), который затем необходимо регенерировать. Процесс трудно регулировать, так как происходит «комовая» коагуляция. Следует упомянуть о самопроизвольной агломерации частиц, набухших в мономере, в процессе полимеризации.

Агломерация под действием электролитов в латексе, охлажденном до температуры несколько ниже температуры желатинизации, была положена в основу одного из самых ранних промышленных методов. Он использовался в Германии во время второй мировой войны под названием «штокпункта», а затем был усовершенствован в США [47]. Было показано [48], что агломерация начинается после достижения некоторой критической концентрации электролита в водной фазе.

Агломерация водорастворимыми полимерами протекает, например, при введении в латекс полиэтиленполиамина в сочетании с бикарбонатом аммония, 0,5 и 2,5 ч. (масс.) соответственно на 100 ч. (масс.) сухого вещества латекса. Для уменьшения коагуля-

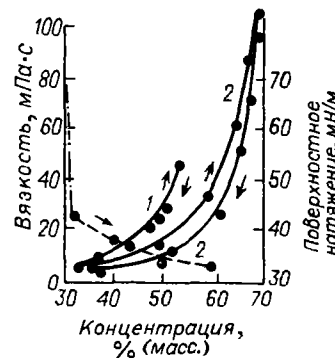
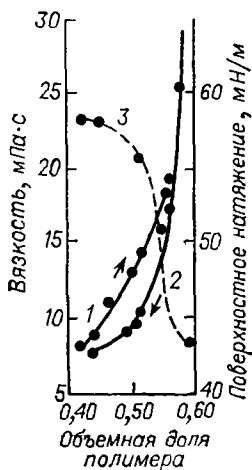


Рис. 4

Изменение вязкости латекса при концентрировании (1) и при разбавлении (2) и поверхностного натяжения (3) в процессе агломерации при концентрировании без предварительного понижения pH.

Рис. 5

Изменение вязкости (—) и поверхностного натяжения (---) исходного латекса СКС-30 (1) и содержащего 0,5 ч. (масс.) БСКС-30-30 (2) при концентрировании и последующем разбавлении.

----- изменение поверхностного натяжения на стадии введения агломерирующего агента.

ции приходится дополнительно вводить 2,5 ч. (масс.) лейканола [49]. Снижение pH водной фазы, например двуокисью углерода, способствует агломерации. Как показывают реологические и тензиометрические измерения, после предварительного подкисления латекса агломерация практически заканчивается до начала концентрирования, а при высоких значениях pH лишь в процессе концентрирования (рис. 4) [49]. Хорошие результаты дает агломерация с помощью поливинилметилового эфира [50, 51]. Предполагают, что одной из возможных причин агломерации под действием таких добавок является частичная десорбция эмульгатора с поверхности латексных частиц вследствие возникновения дополнительной поверхности раздела фаз, образованной введенным в латекс полимером, не полностью растворимым в водной фазе. Эффект усиливается при повышении молекулярной массы поливинилметилового эфира (например, обработкой хлоридом трехвалентного железа).

В качестве агломерирующих агентов предлагали также использовать эмульсионные высококарбоксилатные сополимеры [52]. Эти продукты можно получать в виде латексов непосредственно на заводах синтетического каучука, при этом обычными методами эмульсионной полимеризации можно варьировать их основные свойства (состав и молекулярную массу), определяющие агломерирующее действие. Наиболее эффективными агломерирующими агентами этого класса являются бутадиен-стирольные сополимеры метакриловой кислоты (рис. 5), полученные глубокой полимеризацией и содержащие 40% бутадиена и 30—40% метакриловой кислоты, — БСКС-30-30 и БСКС-20-40 [53]. Как и при действии полиэтиленполиамина, агломерация заканчивается в процессе

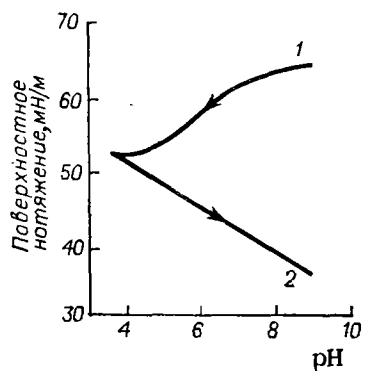
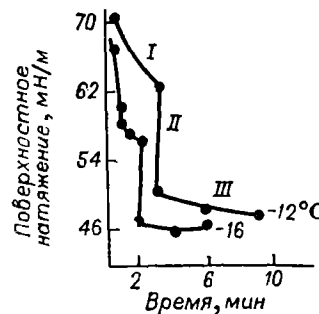


Рис. 6
Изменение поверхностного натяжения латекса СКС-30ОХ в присутствии 2,5 ч. (масс.) оксиэтилированного спирта ДС-10 при подкислении после прогрева (1) и при последующем подщелачивании (2).

Рис. 7
Кинетика процесса агломерации частиц в латексе при его замораживании в тонком слое при различных температурах холодагента.



концентрирования, даже если латекс предварительно термостатировали при 60 °С в течение 4 ч.

Частичная нейтрализация мыла основана на понижении рН водной фазы латекса, стабилизированного мылом жирной кислоты и небольшим количеством эмульгатора сульфатного или сульфонатного типа. Агломерация идет при разрушении мыла кислотой. Затем латекс снова подщелачивают. Разновидность этого способа — нагревание латекса, стабилизированного мылом с летучим основанием. Эффективность агломерации значительно повышается при добавлении небольшого количества — 0,2 ч. (масс.) — поливинилового спирта, оказывающего термосенсибилизирующее влияние [54]. Такую агломерацию трудно контролировать. Иногда для уменьшения коагуляции ее проводят в присутствии неионных ПАВ.

Хорошие результаты получены с применением в качестве неионных ПАВ оксиэтилированных спиртов, например типа ДС-10 [55]. На рис. 6 представлены тензиометрические характеристики такого процесса. При подкислении латекса поверхностная энергия резко возрастает вследствие перевода олеата калия в олеиновую кислоту, а при последующем подщелачивании понижается до значений, соответствующих практически полной адсорбционной насыщенности системы.

Физические методы применяются в настоящее время большинством производителей латексов для пенорезины. Существуют два основных промышленных метода — замораживание-оттаивание латекса [14] и пропускание латекса под давлением через дросселирующее устройство [56]. В СССР используются оба эти метода.

Метод замораживания-оттаивания заключается в кратковременном замораживании латекса (обычно бутадиен-стирольного или его смеси с высокостирольным или полистирольным) на поверхности охлаждаемого изнутри вращающегося барабана, частично погруженного в латекс. Замороженный латекс срезается с барабана ножом и поступает в емкость для оттаивания. Особенности этого процесса посвящен ряд работ [14, 15]. Недавно были изучены некоторые его закономерности [57]. При замораживании латекса в тонком слое и последующем оттаивании кинетика процесса агломерации частиц носит сложный характер, как это видно из данных рис. 7 [57]. Зависимость поверхностное натяжение —

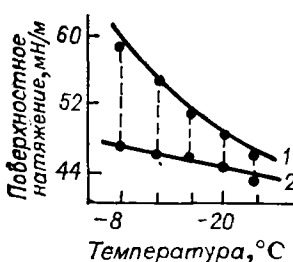


Рис. 8

Зависимость поверхностного натяжения латекса в момент полного промерзания от температуры: 1 — в слое присутствует жидкая фаза; 2 — полностью замёрзший слой.

время можно разделить на три участка, соответствующие следующим стадиям: *I* — замораживание в присутствии слоя незамерзшего латекса; *II* — момент исчезновения жидкой фазы (полное промерзание латекса, «скачок»); *III* — выдержка замёрзшего латекса при температуре замораживания. Величина скачка уменьшается с понижением температуры замораживания при общем увеличении степени агломерации (рис. 8) [57]. Практически это означает, что при достаточно низкой температуре (около -30°C) частота вращения барабана должна определяться временем, необходимым для замораживания вынесенной пленки латекса, так как дальнейшая выдержка почти не увеличивает степень агломерации. С другой стороны, существует температура (около -2°C), выше которой агломерация вообще не происходит (рис. 9) [57]. При медленном замораживании латекса происходит миграция полимера в незамерзшую часть. Вследствие этой миграции образуются гроздьи глобул в промежутках между кристаллами льда [14], которые, сливаясь, образуют агломерированные частицы.

С повышением концентрации латекса до 25—30% степень агломерации* возрастает (рис. 10) [58]; дальнейшее повышение концентрации не приводит к увеличению степени агломерации, хотя, конечно, способствует увеличению производительности агломерационного оборудования.

Можно предположить, что существует оптимальное количество глобул в скоплениях между кристаллами льда, которые в дальнейшем при оттаивании способны агломерировать без заметной коагуляции. Для увеличения эффективности агломерации полезно понижать рН латекса ниже 9. Увеличение скорости оттаивания способствует повышению устойчивости латекса. Олеат калия в качестве эмульгатора обеспечивает хорошую агломерацию латекса

* Степень агломерации выражена средним количеством исходных частиц, образующих при агломерации одну новую частицу, рассчитанным по данным адсорбционного титрования.

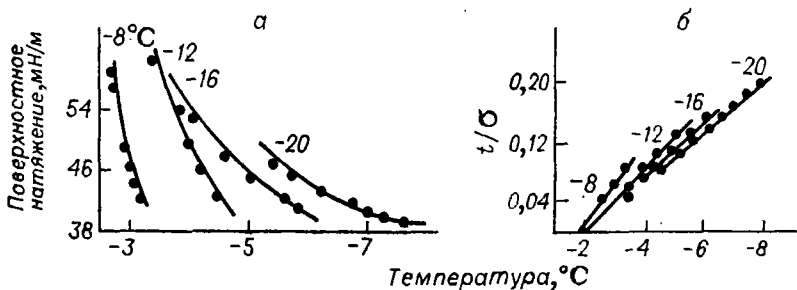


Рис. 9

Зависимость степени агломерации частиц в латексе от средней температуры замороженного слоя при различных температурах хладагента.

а — гиперболическая зависимость; б — спрямление гиперболической зависимости.

при сохранении устойчивости. Латексы, стабилизированные эмульгаторами сульфонатного типа или солями диспропорционированной канифоли, равно как и латексы, сополимер которых содержит карбоксильные или нитрильные группы, теряют устойчивость при замораживании. Жесткость полимера, степень сшивки при постоянном составе полимера мало влияют на устойчивость латекса при агломерации замораживанием [59], в то время как повышение температуры стеклования за счет увеличения количества связанного стирола резко ее понижает [15].

Агломерация под давлением [56] заключается в пропускании латекса через дросселирующий клапан под давлением около 30 МПа. Она осуществляется в конструктивно измененных молочных гомогенизаторах. В то время как все описанные выше процессы агломерации протекают при временном понижении стабилизирующего действия эмульгатора (или за счет уменьшения адсорбционной насыщенности, или частичного разрушения мыла, или, наконец, уменьшения его подвижности в адсорбционных слоях при понижении температуры), процесс агломерации под давлением можно проводить даже в присутствии избыточного эмульгатора * и при значениях pH вплоть до 13. Это обусловлено очень интенсивным воздействием, вызывающим коалесценцию частиц. Автор процесса считает, что агломерация под давлением протекает благодаря сдвиговым усилиям, вызванным кавитациями, возникающими в латексе при продавливании через гомо-

* Впрочем, агломерацию замораживанием удастся проводить при адсорбционной насыщенности латекса до 120% [14].

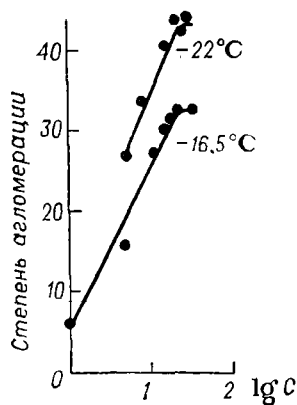
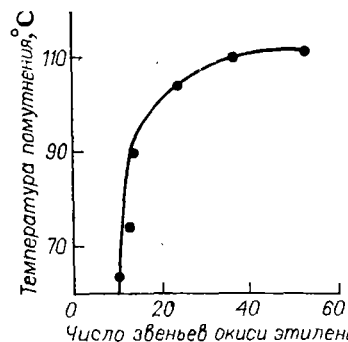


Рис. 10

Влияние концентрации латекса СКС-250Х на степень агломерации его частиц при различных температурах.

Рис. 11

Зависимость температуры помутнения 3%-ного водного раствора ионилфенолового эфира от степени окисэтилирования.



генизирующее отверстие. В то же время процесс характеризуется низким количеством образующегося при агломерации коагулюма. (В рекламных сообщениях приводится значение коагулюма менее 0,01 %.)

На эффективность процесса агломерации благоприятное влияние оказывают понижение рН, повышение концентрации латекса, уменьшение температуры процесса, а также увеличение перепада давлений, хотя все это, разумеется, приводит и к уменьшению устойчивости латекса. Обычно рН латекса понижают перед агломерацией до значений несколько ниже 9 введением кремнефторида натрия и затем вновь повышают добавкой щелочи. (Этот же прием используют и при агломерации замораживанием.) Латекс предварительно концентрируют до 35—40%. Важным параметром, обеспечивающим эффективную агломерацию при высокой стабильности, считается отношение мыло:полимер, обычно его поддерживают около 5:100. Под давлением можно агломерировать латексы, неустойчивые при замораживании, например стабилизированные каанифольным мылом.

Следует, однако, отметить, что хотя процесс совместной агломерации бутадиен-стирольного латекса с усиливающим полистирольным обеспечивает несколько более высокое качество изделий из пенорезины, чем простое смешение агломерированного бутадиен-стирольного латекса с полистирольным, авторы процесса все-таки предпочитают последнее с целью обеспечения большей стабильности. (Таким же путем осуществляется этот процесс и в СССР.)

Концентрирование. Применяются главным образом три метода концентрирования латексов: центрифугирование, сливкоотделение и упаривание.

Метод центрифугирования находит применение при концентрировании латекса с частицами большого размера, иногда с добавкой сливкоотделяющих агентов. Его используют при получении искусственных латексов.

Сущность концентрирования латексов сливкоотделением заключается в ускоренной седиментации латексных частиц, агрегированных с помощью природных (альгинаты) или синтетических (полиакрилат натрия, поливиниловый спирт и его эфиры, полиакриламид, метилцеллюлоза) гидрофильных полимеров.

Несмотря на простоту, этот метод в настоящее время мало используется как из-за низкой производительности, так и потому, что при сливкоотделении неизбежно образуется большое количество серума, содержащего полимер, что ведет к неизбежным потерям. За рубежом сливкоотделением концентрируют хлоропреновые латексы.

Упаривание является в настоящее время основным способом концентрирования латексов. Этот метод высокопроизводителен и обеспечивает дополнительную отгонку незаполимеризовавшихся мономеров с водяным паром [60]. Основные трудности при осуществлении этого метода: во-первых, интенсивное пенообразование,

причем устойчивость пены по мере возрастания концентрации латекса увеличивается; во-вторых, сильные астабилизирующие воздействия, которым подвергается латекс (механические, термические, испарение). Поэтому при осуществлении данного процесса необходимо соблюдать специальные меры предосторожности.

Используют два основных варианта аппаратного оформления процесса концентрирования упариванием.

Упаривание латекса в тонком слое в турбулентно-пленочных испарителях типа «Лува» [61]. Принцип действия этих аппаратов состоит в испарении влаги из слоя латекса толщиной около 3 мм создаваемого на стенках лопастями ротора (частота вращения около 200 об/мин). Высокой теплоотдаче через стенку аппарата способствует интенсивное перемешивание слоя латекса. Оборудование обладает большой производительностью (массовый выход конденсата с одного аппарата 1500 кг/ч и более).

Другой вариант аппаратного оформления процесса концентрирования — упаривание латекса в емкости с вынесенным теплообменником, принудительным рециклом латекса с помощью насоса, сепаратором и системой конденсации [62]. Испарение влаги происходит при остаточном давлении около 5,3 кПа.

Для уменьшения отложения коагулюма стараются обеспечить высокую скорость движения латекса вдоль теплопередающей поверхности, например в пластинчатых теплообменниках [63]. Более производительными являются схемы, в которых кипение жидкости происходит непосредственно в зоне подвода тепла.

Получение латексов в присутствии неионных ПАВ. Механизм полимеризации в присутствии одних только неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) до сих пор является предметом дискуссии [64—66]. По-видимому, на кинетику процесса полимеризации, размер образующихся частиц и молекулярную массу полимера существенное влияние оказывают природа мономера, концентрация и химический состав эмульгатора, а в случае использования смеси ионных и неионных эмульгаторов, их соотношение.

Гидрофильно гидрофобный баланс НПАВ определяется соотношением длин углеводородных и полиоксиэтиленовых цепей и сильно меняется с температурой. С понижением степени оксиэтилирования температура помутнения и солюбилизующая способность НПАВ понижаются (рис. 11) [67]. Поэтому температуру полимеризации при прочих одинаковых условиях следует выбирать в зависимости от степени оксиэтилирования эмульгатора. Ввиду отсутствия электростатического отталкивания между частицами, стабилизированными молекулами НПАВ [22, 68], устойчивость таких латексов определяется в основном структурно-механическими свойствами защитных слоев. Эти слои, как правило, адсорбционно-насыщены и характеризуются высокой поверхностной вязкостью [69, 70]. Иногда высокую устойчивость латексов, стабилизированных НПАВ, связывают с тем, что защитные слои в этом случае образованы структурированными многослойными пленками.

Обычно в промышленных условиях полимеризацию проводят в присутствии смеси ионных и неионных эмульгаторов. Это, как правило, увеличивает скорость процесса и повышает устойчивость латексов по сравнению с латексами, синтез которых проводят в присутствии одних только НПАВ. Таким путем можно получать бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные и некоторые другие латексы. С увеличением доли НПАВ в смеси эмульгаторов наблюдалось возрастание среднего размера частиц. При этом суммарное количество эмульгатора, необходимое для достижения определенной скорости процесса полимеризации, уменьшается. Процесс полимеризации в системах с НПАВ можно проводить в широком диапазоне значений рН, но в нейтральной среде скорость полимеризации обычно невелика.

Поверхностное натяжение системы, содержащей только неионный эмульгатор, в процессе полимеризации практически не меняется, и в результате полимеризации образуется адсорбционно-насыщенный латекс. В системах со смесью ионного и неионного эмульгатора поверхностное натяжение по мере протекания полимеризации повышается, так же как и в системах с ионными эмульгаторами.

Устойчивость системы, полимеризуемой в присутствии смеси эмульгаторов, зависит от их природы и соотношения.

Таблица 2

Рецепты получения бутадиен-нитрильных латексов

Показатели	Тип латекса				
	СКН-18	СКН-26	СКН-40		
<i>Состав полимеризуемой смеси, ч. (масс.)</i>					
Бутадиен	82	74	60	60	60
Акрилонитрил	18	26	40	40	40
Эмульгатор					
ОП-7	—	—	—	—	10
ОП-10	8	8	10	—	—
ОС-20	—	—	—	8	—
Персульфат калия	0,3	0,3	0,2	0,3	—
Триэтаноламин	0,2	0,15	0,13	0,15	—
Гипериз	—	—	—	—	0,3
Ронгалит	—	—	—	—	0,04
Трилон Б	—	—	—	—	0,05
Сульфат железа	—	—	—	—	0,05
Стоппер	0,15	0,15	0,15	—	0,2
Вода	150	150	150	150	200
<i>Условия полимеризации</i>					
рН водной фазы	9	9,0	9,0—10,0	9,4	4,5
Температура, °С	30	30	30	30	5
Продолжительность, ч	20	17,5	16	20	24
Конверсия мономеров, %	76	69	69	100	78

В табл. 2 приведены рецепты получения некоторых бутадиен-нитрильных латексов.

С применением НПАВ возможно также получение латексов карбоксилсодержащих сополимеров и хлоропреновых.

Латексы, содержащие НПАВ, обладают высокой устойчивостью к изменению рН среды, действию спиртов, поливалентных ионов.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ

Искусственные латексы — это водные коллоидные дисперсии каучукоподобных полимеров, полученные диспергированием твердых каучуков или их растворов.

Хотя первые работы в этой области применительно к натуральному каучуку проводились еще до появления синтетических латексов, проблема получения искусственных латексов стала интенсивно разрабатываться в 1950-х гг. в связи с появлением растворяемых каучуков.

Искусственные латексы (или латексоподобные дисперсии) отличаются своеобразием технологических приемов их получения. Они могут быть получены двумя основными методами.

Первый заключается в растворении каучука в органическом растворителе (эта стадия исключается при использовании готового раствора, отобранного после полимеризации при синтезе соответствующего каучука) с последующим эмульгированием раствора с ПАВ, отгонкой растворителя из полученной эмульсии и ее концентрированием. Эмульгирование проводят в гомогенизаторах под давлением или в коллоидных мельницах.

Растворитель отгоняют чаще всего под вакуумом. Концентрирование дисперсий можно проводить всеми известными методами: упариванием под вакуумом, сливкоотделением с использованием сливкообразующих агентов или центрифугированием, причем и в этом случае используют сливкоотделяющие агенты, например альгинат натрия. Вместо альгината натрия для сливкоотделения можно применять калиевое канифольное мыло [71]; при введении его в латекс в количестве 2% содержание полимера в серуме понижается до 0,9%, а в образовавшихся сливках составляет 55%. Серум можно вновь использовать для приготовления водной фазы. Обычно действие мыл в качестве агентов сливкоотделения менее эффективно, чем действие полиэлектролитов. Мыла пригодны для осветления серума, содержащего частицы величиной не менее 200 нм.

Разработан также способ совместного концентрирования дисперсии каучука СКИ-3 и бутадиен-стирольного латекса. (Такие соконцентраты могут успешно использоваться для получения высококачественных изделий из пенорезины.)

Второй метод получения искусственных латексов заключается в механической обработке твердого полимера (например, на вальцах) с постепенным добавлением раствора эмульгатора. На на-

начальных стадиях этого процесса образуется дисперсия типа «вода в полимере», а после достижения определенного соотношения каучуковой и водной фаз — «полимер в воде». Этим методом можно получать дисперсии смесей различных полимеров с использованием наполнителей, пластификаторов, смол, вулканизирующих агентов. Он не связан с применением растворителей, позволяет получать дисперсии любой концентрации вплоть до паст и применим для приготовления искусственных латексов из каучуков, не полностью растворимых в органических растворителях, резиновых смесей и регенерата. Однако полученные таким путем дисперсии содержат частицы слишком большого размера (до 2 мкм).

Большее распространение приобрел первый метод, по которому в СССР получают дисперсии *цис*-полиизопрена (из полупродукта производства каучука СКИ-3 — его раствора в изопентане после разрушения и отмывки катализатора), кремнийорганических полимеров (СКТ и СКТВ) и бутилкаучука (латексы двух последних типов — растворением твердых каучуков). Более подробно технология получения искусственных латексов описана в соответствующей литературе [72, с. 68—73; 73].

ТИПЫ И СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ

Ассортимент каучуковых латексов, выпускаемых промышленностью, постоянно растет и изменяется. Это обусловлено дифференцированием потребностей различных отраслей, не использующих латексы, и конкуренцией со стороны других новых синтетических материалов. Сведения об ассортименте и свойствах выпускаемых латексов периодически публикуются, поэтому в настоящей работе лишь в общем виде перечислены основные типы латексов, выпускаемых в СССР, и приведены примерные рецепты получения некоторых из них, а также их основные свойства (табл. 3).

Бутадиен-стирольные латексы — наиболее массовый тип синтетических латексов. Они выпускаются в широком диапазоне соотношений мономеров и концентраций. Варьируя соотношение мономеров, можно значительно менять физико-механические свойства полимера. Наиболее многотоннажным является производство бутадиен-стирольных латексов для пенорезины. Их получают низкотемпературной (5°C) полимеризацией бутадиена со стиролом в отношении 70 : 30 (СКС-30ОХ). После отгонки непрореагировавших мономеров их подвергают агломерации (или соагломерации с полистирольным латексом) и затем концентрируют. Так получают латексы СКС-С и СКС-С-30.

К другой группе латексов этого типа относятся латексы, полученные при высоком отношении стирол-бутадиен (65 : 35 ÷ 85 : 15). По свойствам такие латексы приближаются к пластмассам. Полимеризацию проводят при высокой температуре до глубокой конверсии мономеров. Выпускаются также латексы с сополимером промежуточного состава (типа СКС-50).

Показатели						
	СКС-30—(ШР, П, У)	СКС-50ПГ	СКС-50И	СКС-50 (П, КГП)	СКС-50ППС	СКС-65ГП
<i>Состав полимеризуемой смеси **, ч. (масс.)</i>						
Бутадиен	70	50	50	50	50	65
Стирол	30	50	50	50	50	35
Акрилонитрил	—	—	—	—	—	—
Метакриловая кислота	—	—	—	—	—	—
Метилметакрилат	—	—	—	—	—	—
Метилвинилпиридин	—	—	—	—	—	—
Калиевое, натриевое или аммиачное мыло жирных кислот	До 1	До 2	До 3	0,5	До 1	0,5
Мыло диспропорционированной канифоли	—	—	—	3,5	—	0,25
Сульфонат	До 4	—	—	—	4	4,5
Лейканол	—	0,5	—	0,3	0,25	0,25
Персульфат калия	0,45	0,45	—	0,9	0,045	0,45
Гидроперекись изопропилбензола	До 0,1	—	0,3	—	0,1	0,12
Гидроперекись <i>n</i> -изопропилциклогексилбензола	—	—	—	—	—	—
Сульфат железа семиводный	—	—	0,01—0,02	—	—	0,02
Трилон Б	—	—	—	—	—	0,06
Ронгалит	—	—	—	—	—	—
Пирофосфат калия	—	0,05	—	—	0,015	—
<i>трет</i> -Додецилмеркаптан	0,15	—	—	0,1—0,3	0,3	—
Дипроксид	—	—	—	—	—	—
Хлорид калия	—	—	—	0,5	—	—
Вода	100—150	150	150	100	150	110
<i>Условия полимеризации</i>						
Температура, °С	30—50	50	50	50—75	50—75	50—70
Конверсия мономеров, %	70—75	85—90	100	100	98	98
<i>Свойства латекса</i>						
Содержание, % сухого вещества	30—47	45	47,5	45—48	45—48	47
незаполимеризовавшегося стирола	—	—	—	—	—	—
pH	10	До 10	8,	До 11	До 11	11
Поверхностное натяжение, мН/м	До 50	40	—	42	43	40
Вязкость по ВЗ-4, с	—	—	—	—	—	11—16
Жесткость полимера, Н	—	18	30	—	38—55	—

* СКС-30ОХ — полупродукт для получения латексов СКС-С и СКС-С-30; в графе свойства

** Не указаны некоторые добавки (например, КОН, NaOH, NH₄OH, стопперы и др.); нгг

3* Парафинат вмонния.

4* Парафинат калия.

5* Вместо пирофосфата калия.

Тип латекса

СКС-75К	БС-85	СКС-300Х *	СКД-1	СКД-1-6	БСК-65-3	ДММА-65ГП	СКН-40ИХ	СКН-40-1ГП	ДМВП-10Х
75	85	70	100	100	35	37,5	60	60	90
25	15	30	—	—	65	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	40	40	—
—	—	—	До 2	6	3	0,5	—	3	—
—	—	—	—	—	—	62	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
0,6	До 7	До 4	—	—	—	—	3,5 ^{3*}	—	5 ^{4*}
3,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,3	—	—	2—4	2,5	4	2,0	—	3,0	—
0,3	0,5	0,3	—	—	—	0,35	—	0,5	—
0,45	0,2	—	—	—	0,2	—	—	—	—
—	До 0,2	—	0,35	0,1	—	—	0,1	0,3	0,3
—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,02	—	—	—	—	0,005	0,1	0,01
—	—	0,04	0,05 ^{5*}	0,1	0,04	0,04 ^{5*}	0,05	0,2	0,02
—	—	0,15	0,25	0,2	—	—	0,1	—	0,2
—	0,04	—	0,1	—	—	0,08	—	—	—
0,25	0,3	—	0,25	0,3	—	—	—	—	0,1
—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—
—	1,5	0,4	—	—	—	—	—	—	—
110	110	140	150	145	110	150	200	200	180
50	40—70	5	35	30	50—70	40—50	10—50	35	5
98	98	67	58	70	100	100	95	98	80
40	48	62/65	Более 22	40	47,5	37,5	30	33	Более 26
—	0,2	0,08/0,05	—	—	—	—	—	—	—
11	11	10/10	9	7—9	9,5	6—8	—	До 7,5	10
43	50	45/45	35	36—50	40	До 55	До 60	36—44	Не менее 55
—	До 30	До 50/40	—	—	—	10—15	—	—	—
—	—	50/50	15—40	25—40	—	—	30	35—80	—

латексов приведены в числителе показатели для СКС-С, в знаменателе для СКС-С-30.
рециенты вводят постепенно в процессе полимеризации.

Бутадиен-нитрильные латексы обеспечивают маслобензостойкость изделий, а также несколько более высокую прочность сырого геля и пленок по сравнению с бутадиен-стирольными латексами. Содержание связанного акрилонитрила в сополимере колеблется от 18 до 40% (масс.). Дальнейшее увеличение содержания акрилонитрила резко понижает морозостойкость полимера. Кроме того, ухудшаются водостойкость и диэлектрические свойства изделий. Эти недостатки, а также дефицитность и сравнительно высокая стоимость акрилонитрила ограничивают производство этих латексов в настоящее время и, по-видимому, в ближайшем будущем. В СССР выпускаются латексы типа СКН-40ИХ и некоторые другие. Разработаны рецепты получения ряда латексов этого типа.

Винилпиридиновые латексы получают сополимеризацией винилпиридинов (2-винилпиридина, 2-метил-5-винилпиридина и др.) с бутадиеном и стиролом. Благодаря пиридиновым группам повышается адгезия полимера к шинному корду. В СССР выпускают латекс ДМВП-10Х (90% бутадиена и 10% метилвинилпиридина) низкотемпературной полимеризацией в присутствии парафината калия. Разработан латекс ДСВП-15-15 (сополимер бутадиена, стирола и 2-винилпиридина в отношении 70:15:15).

Винилиденхлоридные латексы — продукты сополимеризации винилиденхлорида с винильными или диеновыми мономерами. Иногда в такие латексы приходится вводить пластификаторы (высококипящие сложные эфиры дибутил- или диоктилфосфата, трикрезилфосфата и др.). В СССР выпускается латекс ДВХБ-70 (сополимер винилиденхлорида с бутадиеном). Бутадиен является внутренним пластификатором. Полимеризацию проводят при 50—60 °С до конверсии 55—60% в присутствии диазоаминобензола в качестве инициатора и олеата аммония в качестве эмульгатора. Выпускают также латекс ДВХБ-75, который используется в производстве заменителей кожи.

Акрилатные латексы — содержат сополимеры акриловых или метакриловых эфиров с винильными или диеновыми сополимерами. Наибольшее применение получили метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат и бутилакрилат. Содержание эфира в сополимере обычно выше 60%. Варьируя природу и соотношение мономеров, можно значительно повышать озоно- и кислородостойкость, а также маслостойкость латекса. В СССР промышленность СК выпускает латекс тройного сополимера — бутадиена, метилметакрилата и метакриловой кислоты (65:35:1) — ДММА-65, а также латекс ДММА-60-2 (40% бутадиена, 60% метилметакрилата и 3—5% метакриламида). Замена метакриловой кислоты на метакриламид повышает термостойкость, адгезионную прочность и другие свойства пленок. Синтез этих латексов проводят в присутствии сульфонов при 30—50 °С до практически полного исчерпания мономеров.

Карбоксилатные латексы — продукты сополимеризации мономеров с карбоновыми кислотами, содержащими винильную группу,

получают в присутствии аноноактивных ПАВ на основе солей сильных кислот при 30—50 °С. В кислой среде такие латексы по коллоидно-химическим свойствам не отличаются от других, но при нейтрализации карбоксильных групп резко повышается их адсорбционная насыщенность и механическая устойчивость. При высоком содержании звеньев метакриловой кислоты набухание полимера в процессе нейтрализации переходит в частичное или полное растворение.

Латексы полимеров с небольшим количеством карбоксильных групп находят широкое применение в различных областях; латексы с высоким содержанием карбоксильных групп могут с успехом применяться в качестве добавок для модификации свойств (для загущения, стабилизации, агломерации) обычных каучуковых латексов. Функциональные группы карбоксилатных латексов легко вступают в реакции с поливалентными металлами, образуя своеобразные вулканизаты, обеспечивающие высокие физико-механические показатели.

В СССР в промышленном масштабе выпускаются латексы типа СКД-1 и СКН-40-1 и разработаны рецепты получения других латексов (БК-6, БНК-40-4), выпускаемых в опытно-промышленном масштабе. Кроме того, разработаны рецепты получения некоторых карбоксилатных латексов с высоким содержанием карбоксильных групп.

Хлоропреновые латексы — первые появившиеся на рынке синтетические латексы. В СССР выпускаются хлоропреновые латексы под названием наирит Л. Технология их получения достаточно широко описана в литературе [74, 75]. Синтез проводят в присутствии смеси канифольного мыла с сульфонатом при 30—50 °С до конверсии более 90%.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАТЕКСОВ

Применение синтетических латексов связано, как правило, с их астабилизацией и, в конечном счете, с разрушением коллоидной системы. Астабилизация латекса может достигаться различными техническими приемами: введением электролитов, испарением воды, термическими, электрическими воздействиями. Иногда латекс при переработке подвергают комбинированным астабилизирующим воздействиям. Принципиальная особенность процессов астабилизации при переработке товарных латексов заключается в создании контролируемых условий, при которых разрушение коллоидной системы происходит в течение более или менее длительного промежутка времени, обеспечивающего образование равномерной структуры по всему объему (пленки, формованные изделия) или в локализованных участках (например, в некоторых, высоконаполненных латексных композициях). В основе большинства процессов переработки латексов лежит пленкообразование как простым испарением влаги, так и через предварительную

стадию гелеобразования (ионное отложение, электроотложение, желатинирование).

При необходимости в латекс перед его переработкой вводят вулканизующие агенты (в виде дисперсий или растворов) и вулканизацию проводят при повышенных температурах; иногда вулканизация протекает и при комнатной температуре (например, в случае карбоксилатных латексов).

Получение пленок в процессе ионного отложения — один из наиболее простых методов получения тонкостенных изделий из латекса. Этот метод широко используется в промышленности резинотехнических изделий. Ионное отложение [76, 77] заключается в последовательном погружении формы в загущенный раствор электролита (соли кальция, магния или цинка) и в латексную смесь. По мере астабилизации латекса вокруг формы образуется каучуковый гель. Для полноты коалесценции глобул, определяющей прочность изделий, их подвергают синерезису, в процессе которого происходит выделение части серума. Процесс синерезиса несколько ускоряется с повышением температуры. Проведение синерезиса в электрическом поле (электроосмос) [78] позволяет получить пленки большей степени чистоты.

Для получения пленок используют также метод термосенсибилизации, основанный на астабилизации латекса при повышенных температурах. Для осуществления этого процесса в латекс вводят специальные термосенсибилизирующие агенты, а форму, на которой проводят образование пленки, нагревают. В качестве термосенсибилизаторов используют обычно полимеры неэлектролитного типа, например поливинилметилэфир, который растворяется в холодной воде и выпадает в осадок при нагревании.

Имеются различные предположения о причинах термосенсибилизации под действием поливинилметилового эфира: взаимодействием эмульгатора, адсорбированного на поверхности глобул, с молекулами эфира [79], образование в объеме латекса молекулярной сетки эфира с механическим захватыванием латексных глобул [80]. Для проведения термосенсибилизации можно использовать также полипропиленгликоль [81], водорастворимые полиацетали [82] и др.

Процесс термосенсибилизации можно проводить также в латексах, стабилизированных НПАВ [83, 84], иногда применяя в качестве добавочных термосенсибилизирующих агентов высшие спирты, полипропиленгликоли. Преимуществом метода термосенсибилизации является возможность получения пленок значительно большей толщины, чем при обычном ионном отложении, а также отсутствие в геле электролита.

Для получения изделий значительной толщины используют метод желатинирования. Строго говоря, разделение астабилизирующих агентов на термосенсибилизирующие и желатинирующие несколько условно, поскольку процесс гелеобразования в латексах, вызываемый типичными желатинирующими агентами также сильно зависит от температуры. Однако метод желатинирования

отличается от термостабильности тем, что в этом случае астабилизация латекса может протекать и при комнатной температуре по мере накопления в системе астабилизирующих ионов. Наиболее часто желатинирование проводят при добавлении к латексу дисперсии окиси цинка в сочетании с солями аммония и аммиаком или дисперсии кремнефторида натрия. Основным фактором, приводящим к астабилизации латекса при желатинировании, является химическое взаимодействие между ионом, образующимся в результате гидролиза желатинирующего агента, и адсорбированным на латексных частицах эмульгатором [85]. Образующиеся в результате этого взаимодействия соли вызывают медленную коагуляцию по всему объему латекса с образованием сплошного геля. Желатинированный латекс представляет собой полимерную сетку, содержащую серум. При этом концентрация геля равна концентрации латекса, из которого гель получен..

В отличие от коагуляции, когда в латекс вводится сразу большое количество электролита, и быстро образуется коагулум, при желатинировании процесс идет медленно с образованием рыхлой структуры.

Ионное отложение можно рассматривать как промежуточный случай между желатинированием и коагуляцией [76; 85, с. 14; 86]. Соответственно количество эмульгатора, прореагировавшего с астабилизирующим ионом при быстрой коагуляции, составляет 26%, при ионном отложении 38%, а при желатинировании 84—95% [86].

Процесс желатинирования, по крайней мере в начальной стадии, некоторые авторы рассматривают как ионное отложение геля на поверхности микрочастиц астабилизирующего агента, распределенных в объеме латекса [85, с. 17].

Можно еще упомянуть метод образования пленок испарением воды из латекса, используемый, например, при нанесении антикоррозионных покрытий, пропитке корда, бумаги, тканей.

Латексы используются, во-первых, для изготовления резиновых изделий (главным образом тонкостенных) и пенорезины; во-вторых, для создания материалов, содержащих полимер в качестве одного из компонентов (доля каучука в таких материалах варьируется в широких пределах).

В литературе имеются достаточно полные сведения о применении синтетических латексов в различных областях [87—89; 90, с. 12—23; 91]. Поэтому мы ограничимся лишь перечислением областей применения, остановившись несколько подробнее на наиболее значительных по объему и на некоторых сравнительно новых областях.

Предлагается, например, такой перечень [89], впрочем, довольно условный:

- 1) резиновые изделия — тонкостенные изделия и пенорезина;
- 2) связующие в покрытиях, в том числе антикоррозионных — строительные краски, составы для отделки кожи и тканей (плащевые материалы, клеенки, обои), мелования бумаги;

3) связующие для скрепления структурных элементов изделий в нетканых материалах, резиноволосняных амортизирующих изделиях, в составах для защиты почвы от эрозии, формованных изделиях из высоконаполненных латексных композиций различного целевого назначения.

4) добавки для модификации свойств различных материалов — пропитка латексами шинного корда, текстильных материалов, бумаги (проклейка в процессе формирования бумажной массы), стеклолатексных тканей, цементно-латексных композиций.

Латексы используются в основном для производства пенорезин. В 1972 г., например, в США было использовано для этой цели около 100 тыс. т бутадиен-стирольных и бутадиеновых латексов, а с учетом неформовых изделий еще в 1969 г. было израсходовано вдвое большее количество латекса [91]. Пенорезина из латекса обладает очень хорошими амортизационными свойствами. Латексная пенорезина, используемая, например, при изготовлении сидений для автомобилей и мебели, обеспечивает максимальную комфортабельность. За рубежом основное количество формовой пенорезины используется мебельной промышленностью (в США — 70% [92]). В СССР 70% пенорезины потребляет автомобильная промышленность, но в последние годы при общем увеличении потребления пенорезины также наблюдается тенденция к возрастанию доли потребления латексной пенорезины мебельной промышленностью.

Пенорезину обычно готовят из смеси синтетических и натуральных латексов, причем за рубежом доля синтетических латексов превышает 80%. В СССР она также постоянно возрастает. Кроме того, взамен натурального латекса используется (пока в виде опытно-промышленных партий) искусственный латекс *цис*-полиизопрена.

Для получения изделий из пенорезины с высокой маслостойкостью используют бутадиен-нитрильные латексы, с содержанием 18—40% звеньев акрилонитрила [93]. Можно также использовать для этой цели латексы изопрен-нитрильных сополимеров [94].

Большое количество латексов для пенорезины расходуется для нанесения на нижнюю сторону ковров. При этом в латекс добавляют до 150—200 ч. (масс.) инертных наполнителей. Характерная особенность новых технологических процессов изготовления пенорезиновой изнанки ковров — отсутствие в них стадии желатинирования. Известны два основных промышленных способа такого производства. По одному из них (процесс, разработанный фирмой «Дуу») вулканизацию вспененного латекса осуществляют с помощью реакционноспособных смол, таких, как меламинаформальдегидные, мочевиноформальдегидные, фенолоформальдегидные и др. Для осуществления этого способа разработаны также специальные латексы эластомеров и пластиков, содержащих карбоксильные группы.

Другой способ (фирма «Ревертекс») заключается в серной вулканизации вспененного латекса. Помимо пенорезины в производстве ковров применяются латексы для аппретирования изнанки ковра. Такая обработка способствует лучшему сохранению формы изделия.

Большое количество латексов находит применение в строительной, бумажной и других отраслях промышленности, использующих латекс в качестве добавок, модифицирующих свойства основных материалов.

Широко используются синтетические латексы в так называемых полимербетонах, обладающих повышенными физико-механическими показателями, а также в ряде случаев высокой кислотной и щелочестойкостью. Введение сравнительно небольших количеств латекса в дорожные битумные покрытия увеличивает их прочность, упругость и, что особенно важно для долговечности покрытий, температуростойкость.

Для улучшения свойств бумаги синтетические латексы вводят на различных стадиях ее изготовления при размоле бумажной массы в ролле (проклейка), при пропитке бумажного полотна и, наконец, путем нанесения на поверхность бумаги [см., например, 88, 89].

По-видимому, перспективной областью применения синтетических латексов является приготовление высоконаполненных латексных композиций различного назначения. Для достижения равномерного распределения полимера в таких композициях требуется придать латексу устойчивость для избежания преждевременной коагуляции в процессе смешения его с вяжущими материалами, в том числе содержащими поливалентные ионы. Такой устойчивостью обладают латексы, содержащие НПАВ. Они смешиваются без коагуляции с 400% (масс.) гипса, обеспечивая получение материалов с резко (в 3—4 раза) повышенными прочностными показателями и уменьшенной пористостью и воздухопроницаемостью.

Высоконаполненные латексно-керамические композиции можно успешно использовать при получении тонкостенных керамических тел с очень высокой удельной поверхностью при изготовлении теплоизоляционных материалов, монолитных носителей катализаторов и малогабаритных теплообменников. В латексно-керамических композициях латекс играет роль временного связующего на технологической стадии формирования изделий, удаляемых впоследствии при обжиге.

В заключение приведем краткие сведения о главных областях применения некоторых марок латексов, выпускаемых отечественной промышленностью:

СКС-30ШР — производство искусственной кожи, картона, бумаги;

СКС-30П — изготовление герметизирующей водно-аммиачной пасты в рыбной, пищевой и других отраслях хозяйства;

СКС-50ПГ — клеевые композиции;

СКД-1, ДМВП-10Х, СКС-30ШХП — пропитка шинного корда и технических тканей;

СКС-50П — изготовление герметизирующих паст в консервной промышленности;

СКС-50И — пропиточные составы для изготовления стекло-латексной ткани;

ДММА-65ГП — облагораживание низкосортного кожевенного сырья;

СКС-75К — получение водостойкой бумаги и картона пищевого назначения;

БС-85 — аппретирование текстильных материалов в текстильной и полиграфической промышленности;

СКД-1-6 — получение плащевых материалов;

СКС-65ГП — водоразбавляемые латексные краски, производство бумаги;

СКС-65ГП марки «Б» — получение полимербетонов для строительства;

БСК-65-3 — составы для мелования бумаги;

СКС-С; СКС-С-30 — изготовление пенорезины для автомобильной промышленности; в производстве ковров;

СКН-40-1ГП — получение нетканых материалов;

СКН-40ИХ — пропитка бумажной массы при получении маслостойких картонов, изготовление водоразбавляемого латексного грунта; ВРЛГ (с водорастворимой смолой ВРС);

ДВХБ-70 — производство кожевенных картонов, прокладок, для получения цементно-латексных композиций (целлолитов).

Хлоропреновые латексы (наириты Л) различных марок используются в промышленности заменителей кожи, при получении маканых изделий, клеев, при получении полимербетонов. Бутадиен-пипериленовые латексы (ДБП) различных марок — в производстве асботехнических изделий.

Этот перечень далеко не полный; ассортимент латексов, выпускаемых промышленностью, постоянно меняется. Кроме того, ряд латексов выпускается в опытно-промышленном масштабе. К таким латексам относятся прежде всего искусственный латекс СКИ-3, используемый для производства маканых изделий, резиновых нитей, соконцентрат латексов СКИ-3 и СКС-300Х (полупродукта производства латекса СКС-С) — для изготовления пенорезины.

Можно упомянуть также бутадиен-стирол-карбоксилатный латекс СКС-58-1, разработанный для аппретирования ковровых изделий.

Изменение структуры потребления латексов связано не только с разработкой более совершенных типов латексов, но и с появлением новых нелатексных полимерных материалов, изделия из которых могут успешно конкурировать, например, с такими традиционными латексными изделиями, как пенорезина. Так, появившиеся в последнее время в отечественной промышленности изделия из эластичных пенополиуретанов на основе простых полиэфиров, благодаря простоте технологического процесса их получения и

низкой стоимости при удовлетворительных эксплуатационных характеристиках, по-видимому, в перспективе будут частично вытеснять латексную губку в некоторых областях ее применения. Такая тенденция уже наблюдается в мировой практике.

С другой стороны, синтетические латексы находят все новые области применения, а это, в свою очередь, связано с появлением новых специфических требований к свойствам латексов.

Однако далеко не всегда целесообразно разрабатывать новые типы латексов, особенно если ожидаемая потребность в них невелика. В таких случаях часто удается модифицировать свойства готовых латексов введением различных добавок. Такие приемы, давно уже широко используемые для модификации свойств латексов натурального каучука, имеют большое значение и при работе с синтетическими латексами.

Например, введение загустителей позволяет предотвратить оседание вулканизирующих агентов из латексных смесей, устраняет опасность «пробивания» текстильных материалов при их аппретировании, позволяет регулировать толщину маканых изделий или покрытий на основе латекса.

Добавка минеральных наполнителей в латексы повышает жесткость материалов, улучшает их эксплуатационные свойства и, как правило, уменьшает стоимость. При получении водоразбавляемых красок в качестве наполнителей используются пигменты.

Для изменения свойств полимерных материалов часто применяют метод совмещения латексов эластомеров и пластиков.

Наконец, методы привитой полимеризации также позволяют широко варьировать свойства полимеров.

Перечисленные методы модификации свойств латексов и материалов на их основе значительно расширяют потенциальный круг потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Eng. News, 1972, v. 50, № 34, p. 11—12.
2. Rubb. Stat. Bull., 1974, v. 28, № 8, p. 38.
3. Blackley D. C. High Polymer Latices. London — N. Y., 1966. 854 p.
4. Кузнецов В. Л., Лебедев А. В. «Каучук и резина», 1962, № 1, с. 16—19; 1963, № 7, с. 7—9; 1964, № 3, с. 30—33; № 11, с. 25—28; 1965, № 3, с. 16—19.
5. Нейман Р. Э. и др. В кн.: Мономеры, химия и технология СК. Труды лаборатории высокомолекулярных соединений ВГУ. Вып. 2. Воронеж, 1963, с. 168—172.
6. Нейман Р. Э. и др. Колл. ж., 1969, т. 31, с. 476—477.
7. Нейман Р. Э. и др. В кн.: Латексы и поверхностно-активные вещества. Вып. 2. Воронеж, ВГУ, 1971, с. 34—35.
8. Лебедев А. В. и др. «Каучук и резина», 1963, № 11, с. 14—18.
9. Лебедев А. В. и др. В кн.: Синтез латексов и их применение. Л., «Химия», 1961, с. 128—133.
10. Maron S. H., Ulevich J. N. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 1087—1091.
11. Шиц Л. А., Александрова Е. М. ДАН СССР, 1962, т. 142, с. 413—414.

13. *Лебедев А. В. и др.* Колл. ж., 1962, т. 24, с. 565—568; 572—577; 1965, т. 27, с. 548—552.
14. *Talalay L.* Rubb. Chem. Techn., 1963, v. 36, p. 17—28.
15. *Дворжак Э., Мышик С., Блажек Л.* Колл. ж., 1964, т. 26, с. 657—662; 1965, т. 27, с. 520—523; 563—568.
16. *Никитина С. А. и др.* ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 905—908.
17. *Sliemers F. A., Bennet B. e. a.* Rubb. Chem., 1960, v. 33, p. 535—544.
18. *Люминарский Б. М., Чечик О. С., Лебедев А. В.* «Каучук и резина», 1970, № 9, с. 13—16.
19. *Сандомирский Д. М.* Колл. ж., 1962, т. 24, с. 300—322.
20. *Воюцкий С. С., Панич Р. М.* Колл. ж., 1956, т. 18, с. 326—331; 1957, т. 19, с. 268—273; «Успехи химии», 1956, т. 25, с. 57—67.
21. *Saunders F. Z., Sanders J. W. J.* Coll. Sci., 1956, v. 11, p. 260—265.
22. *Munro L. A., Sexmith F. U.* Canad. J. Chem., 1953, v. 31, p. 287—296; 985—992; 1182—1194.
23. *Roe Ch. P., Brass P. D. J.* Coll. Sci., 1955, v. 10, p. 194—201.
24. *Нейман Р. Э., Курдеева А. П.* В кн.: Мономеры, химия и технология СК. Труды лаборатории высокомолекулярных соединений ВГУ. Вып. 2. Воронеж, 1963, с. 157—159.
25. *Селивановский С. А., Ершова Н. М.* Колл. ж., 1959, т. 21, с. 68f—691.
26. *Orr R. J., Breitman L.* Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 668—680.
27. *Helin A. F., Gyenge J. M. e. a.* Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 1330—1336.
28. *Панич Р. М., Кирейцев В. В., Сандомирский Д. М., Воюцкий С. С.* Колл. ж., 1965, т. 27, с. 589—593.
29. *Maron S. H. e. a. J.* Polymer Sci., 1953, p. 1—13; J. Coll. Sci., 1951, v. 6, p. 528—538; 584—591; 1953, v. 8, p. 130—136; 300—308; 1955, v. 10, p. 481—503; 523—535; 1956, v. 11, p. 80—95; 1957, v. 12, p. 99—107.
30. *Saunders J. J.* Coll. Sci., 1961, v. 16, № 1, p. 13—22.
31. *Johnson P. H., Kelsey R. H.* Rubb. World, 1958, v. 138, № 6, p. 877—882.
32. *Кузнецов В. Л., Чечик О. С.* Колл. ж., 1974, т. 36, № 2, с. 368—369.
33. *Saffran G.* Plaste u. Kaut., 1960, № 7, p. 435—445.
34. *Muskopodhyun S. K., Pawloski J.* Rheol. Acta, 1961, v. 1, p. 584—598.
35. *Edelman K., Horn E.* Gummi u. Asbest, 1959, № 12, S. 66—71.
36. *Мийлен Д. А., Езриелев А. И., Лебедев А. В. и др.* В кн.: Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов. М., 1971, с. 54—61.
37. *Кузнецов В. Л., Лебедев А. В. и др.* «Каучук и резина», 1967, № 5, с. 6—10.
38. *Кузнецов В. Л., Казакевич Т. С., Лебедев А. В. и др.* В кн.: Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов. М., 1971, с. 68—71; Колл. ж., 1973, т. 35, № 3, с. 570—574; т. 35, № 4, с. 775—778.
39. *Freyling C. F., Gindeer E. M. J.* Coll. Sci., 1963, v. 18, p. 713—725.
40. *Duck E. W.* Brit. Polymer J., 1970, v. 2, p. 60—66.
41. Пат. США 3318831, 1963.
42. *Bovey F. A., Kolthoff J. M., Medalia A. J. e. a.* «Emulsion polymerisation». N. Y., 1955. 445 p.
43. *Grancic M. R., Williams D. J. J.* Polym. Sci., 1970, v. A-1, № 8, p. 2617—2629.
44. *French D. M. J.* Polymer Sci., 1958, v. 32, № 125, p. 395—411.
45. *Лукакумович А. Г., Пономаренко В. И.* «Каучук и резина», 1965, № 4, с. 43—44.
46. *Brown R. W., Howland L. H.* Rubb. World, 1955, v. 132, № 2, p. 471—475; пат. США 2484425, 1949; 2897168, 1959.
47. *Maron S. H., Moore C. e. a.* Ind. Eng. Chem. 1949, v. 41, № 1, p. 156—161.
48. *Schmidt, Kelsey R. H.* Ind. Eng. Chem., 1951, v. 43, № 2, p. 406—412.
49. *Казакевич Т. С., Кузнецов В. Л., Лебедев А. В. и др.* «Каучук и резина», 1967, № 1, с. 9—13.
50. *Howland L. H., Alesca L. J. e. a.* Rubb. Plast. Age, 1961, v. 42, p. 868—874; пат. США 3049501, 1962.

51. White W. W., Reynolds J. A., Gilbert R. D. J. Appl. Polym. Sci., 1964, v. 8, № 5, p. 2049—2065.
52. Keppler H. G., Wesslaw H., Stabenow J. Angew. Makromol. Chem., 1968, Bd. 2, № 20, S. 1—25.
53. Кузнецов В. Л., Казакевич Т. С., Лебедев А. В. «Каучук и резина», 1972, № 11, с. 33.
54. Пат. США 3004943, 1958.
55. Хачатурова Л. Р., Кузнецов В. Л., Смирнов Н. А. Колл. ж., 1974, т. 36, № 3, с. 603—606.
56. Jones B. D. Proc. Rubb. Techn. Conf. 4th. London, 1962. 485 p.
57. Афанасьева Л. Н. и др. Колл. ж., 1973, т. 35, № 4, с. 735—737.
58. Кузнецов В. Л. и др. «Каучук и резина», 1972, № 2, с. 44—45.
59. Кузнецов В. Л. и др. «Каучук и резина», 1973, № 12, с. 6—7.
60. Gudheim A. R. Rubb. Age, 1961, v. 87, № 2, p. 466—469.
61. Borg M. Rubb. Age, 1959, v. 85, № 3, p. 392—394.
62. Smith H. S., Werner H. G. e. a. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, № 8, p. 1584—1587.
63. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 6, p. 47—49.
64. Грицкова И. А. и др. Колл. ж., 1964, т. 26, № 2, с. 168—174; 1965, т. 27, № 3, 338—340.
65. Дудукин В. В. и др. ДАН СССР, 1967, т. 172, № 5, с. 1125—1129; Высокомол. соед., 1968, т. 69, № 3, с. 196—201, т. A10, № 3, с. 456—462; 1970, т. A12, № 1, с. 376—381.
66. Helin A. F. e. a. Ind. End. Chem., 1953, v. 45, № 6, p. 1330—1336.
67. Kurita G., Gamazaki K., Yshitama G. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1973, № 4, p. 842—848.
68. Панич Р. М. и др. Колл. ж., 1962, т. 24, с. 733—737; 1965, т. 27, 589—592.
69. Таубман А. Б. и др. Колл. ж., 1958, т. 20, с. 676—677; 1962, т. 24, с. 633—635.
70. Никитина С. А. и др. Колл. ж., 1970, т. 32, с. 916—919.
71. Хазанович И. Г. и др. Колл. ж., 1973, т. 35, № 3, с. 445—449.
72. Производство синтетических и искусственных латексов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 82 с.
73. Производство искусственных латексов за рубежом. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
74. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. «Химия и технология синтетического каучука». Л., «Химия», 1970. 527 с.
75. Бадасян Е. Б., Рахманькова Т. Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. М., «Химия», 1971. 200 с.
76. Черная В. В. В кн.: Производство и применение синтетических латексов. М.—Л., Госхимиздат, 1953, с. 39—60.
77. Черная В. В. Разработка и обоснование основных технологических процессов производства резиновых изделий из латексов. М., ЦНИИТнефтехим, 1969. 90 с.
78. Майзелис Б. А. и др. «Каучук и резина», 1969, № 3, с. 45; 1974, № 1, с. 27—28.
79. Сандомирский Д. М., Пильменштейн И. Д. Колл. ж., 1962, т. 24, № 3, с. 315—317.
80. Cockbein E. G. Trans. Inst. Rubb. Ind., 1956, v. 32, p. 297.
81. Пат. ФРГ 1018615, 1958.
82. Франц. пат. 1214228, 1958; англ. пат. 886401, 1961.
83. Иванова Н. Н. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ, 1969.
84. Пат. США 3062768, 1962.
85. Штейнберг С. Л., Грубман Ю. В., Черная В. В. и др. Пленкообразование из латексов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 36 с.
86. Сандомирский Д. И., Вдовченкова М. К. В кн.: Синтез латексов и их применение. Л., Госхимиздат, с. 176—186.
87. Madge M. Latex foam. London, 1962. 270 p.
88. Blackley D. C. High Polymer Latexes. V. II. Testing and Applications. N. Y., 1966, p. 437—833.

89. *Рахлин П. И.* Применение синтетических и искусственных латексов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 44 с.
90. *Рискина М. А., Стрижевская В. С.* Антикоррозионные латексные покрытия, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 32 с.
91. *Силонова М. С., Трофимович Д. П.* Синтетические латексы в производстве пенорезины. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 34 с.
92. *Троянкер М. С., Безбородова Л. Н.* «Каучук и резина», 1970, № 12, с. 39—40.
93. *Mitchell J. M. e. a.* Rubb. Age. 1961, v. 88, № 6, p. 183.
94. *Mason C. P., Stewart R. A.* Rubb. World, 1967, v. 157, № 2, p. 71—76.

РАЗДЕЛ

VI

**СТАБИЛИЗАЦИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ**

**СТАБИЛИЗАЦИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ****ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ**

Синтетические каучуки, как и большинство полимеров, под влиянием различных факторов претерпевают необратимые изменения, сопровождающиеся полной или частичной потерей ими основных свойств. Подобные необратимые процессы принято называть старением полимеров. Старение полимеров может быть вызвано различными причинами (действием кислорода, тепла, озона, света, радиации, агрессивных сред, механическими воздействиями) и сопровождается изменением как микро-, так и макроструктуры полимера. Способность полимера сохранять свои свойства принято называть его стабильностью, а совокупность мероприятий, предотвращающих частично или полностью процессы старения, носит название стабилизации полимеров.

Пути стабилизации полимеров весьма разнообразны. Повышения стабильности полимеров можно достичь, например, за счет удаления из них (или исключения попадания в полимеры) примесей, ускоряющих процессы старения, путем модификации полимерной цепи или изменением ее структуры. Однако наиболее распространенным методом стабилизации полимеров является введение в них специальных добавок, получивших название стабилизаторов. Принято классифицировать стабилизаторы в зависимости от характера агентов, вызывающих старение полимеров (антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиозонанты, антирады, противоутомители и пр.).

Синтетические каучуки очень редко применяются для изготовления изделий без дополнительной переработки и проведения специфических химических превращений (в первую очередь — вулканизации под влиянием различных агентов). При их стабилизации необходимо решать более узкие задачи, чем при стабилизации таких полимерных материалов, как резины, пластмассы и синтетические волокна. Стабилизация каучуков должна обеспечить сохранение их свойств на стадии получения и первичной переработки и при длительном складском хранении. В связи с этим для синтетических каучуков нет необходимости применять светостабилизаторы, антиозонанты, антирады, противоутомители. Эти стабилизаторы обычно вводят в каучук на заводах, перерабатывающих его в изделия, и необходимость их применения обусловлена спецификой эксплуатации этих изделий. Это обстоятельство, на первый взгляд, позволяет сделать вывод о меньшей сложности

проблемы стабилизации каучуков по сравнению со стабилизацией резин, пластмасс и волокон. В действительности же эта проблема является иногда более сложной. Это объясняется следующими причинами:

1) синтетические каучуки имеют значительно более низкую температуру стеклования, чем полимеры, идущие на изготовление пластических масс и волокон. Это обуславливает более высокую скорость процессов диффузии кислорода и старения (например, окисления) в условиях первичной переработки и хранения каучуков по сравнению с другими полимерами;

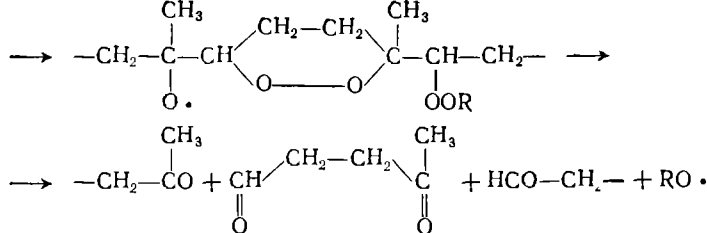
2) большинство синтетических каучуков (особенно каучуков общего назначения) обладает значительно большей неопределенностью;

3) синтетические каучуки в процессе их производства, как правило, не содержат добавок, которые не окисляются или окисляются со значительно меньшей скоростью, чем каучуки. В изделиях из полимеров (особенно в резинах) такие добавки применяются в значительных количествах, что замедляет процессы окисления материала и обеспечивает его более высокую термоокислительную стабильность.

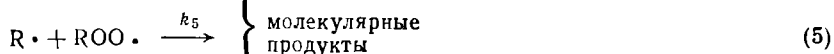
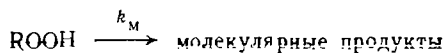
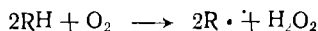
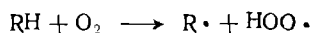
Старение каучуков, как правило, сопровождается изменением их молекулярной массы, что и обуславливает в основном потерю ими тех или иных свойств. При этом могут протекать два основных типа процессов, приводящих к изменению свойств каучука: а) сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы полимера (процессы деструкции), и б) сопровождающиеся увеличением молекулярной массы полимера, которые часто приводят к образованию пространственных структур (процессы структурирования).

На практике эти процессы идут последовательно, но часто и параллельно и потому их трудно разграничить. Однако преимущественное протекание того или иного процесса в значительной степени зависит от структуры каучука. Так, хорошо известно, что ответственными за процессы деструкции являются внутренние двойные связи, а за процессы структурирования — внешние двойные связи. В связи с этим для стереорегулярных полимеров диенов, построенных по типу 1,4-присоединения, характерны процессы деструкции, и для полидиенов, содержащих в полимерной цепи значительное количество 1,2- или 3,4-звеньев — процессы структурирования. На соотношение процессов деструкции и структурирования влияют также плотность упаковки полимера, наличие и характер групп, обрамляющих полимерную цепь, и другие факторы. Этим следует объяснить, что *цис*-1,4-полибутадиен более склонен к структурированию, чем *цис*-1,4-полиизопрен, а также большую склонность к структурированию бутадиен-нитрильных каучуков по сравнению с бутадиен-стирольными.

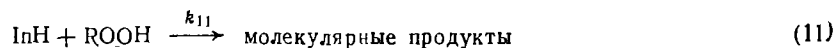
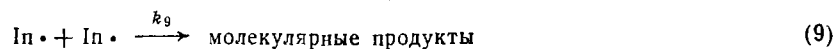
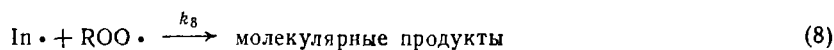
Проблема стабилизации каучуков в основном связана с ингибированием процессов, инициируемых кислородом и ускоряемых применением относительно высоких температур и механических



Для общего понимания цепного процесса окисления карбоцепных каучуков, изучения и трактовки механизма ингибирования этого процесса могут быть использованы общепринятые схемы и совокупность элементарных реакций окисления в жидкой фазе [11; 12, с. 17, 239; 13, с. 19; 14, с. 27]:



При введении ингибитора в эту схему необходимо добавить новые элементарные реакции, обусловленные участием в процессе окисления молекул ингибитора InH и образующихся из него радикалов $\text{In}\cdot$:



Специфичность протекания цепных процессов окисления и ингибирования в твердой фазе стала предметом исследований только в последнее время.

Если бы ингибитор мог взаимодействовать с радикалом со скоростью, превышающей скорость взаимодействия этого радикала с кислородом, то цепной процесс окисления был бы полностью исключен. Для оценки эффективности ингибиторов цепного радикального процесса окисления предложен ряд кинетических критериев [15, с. 387]. Высокая эффективность ингибиторов прежде всего зависит от величины константы k_7 и соотношения констант $k_{10}:k_2$. Для эффективных ингибиторов характерным является высокое значение константы k_7 и низкое значение указанного выше соотношения констант k_{10} и k_2 . В некоторых случаях ингибитор может проявлять функции инициатора процесса окисления, например, при высоком значении константы k_{10} .

Применяют два типа ингибиторов цепных радикальных процессов окисления, осуществляющих свои функции по двум различным механизмам:

а) подавляющие окисление (или тормозящие его) за счет взаимодействия со свободными радикалами ответственными за развитие кинетической цепи процесса;

б) реагирующие с гидроперекисями без образования свободных радикалов, ответственных за развитие цепного разветвленного процесса.

Первый тип ингибиторов осуществляет частичное или полное торможение цепного процесса окисления за счет взаимодействия с радикалами $R\cdot$, $RO\cdot$; $ROO\cdot$. Однако в литературе при рассмотрении механизма действия ингибиторов обычно рассматривается случай, когда ингибитор взаимодействует с радикалами $ROO\cdot$. Видимо, эффективный ингибитор должен обладать способностью реагировать со всеми тремя типами свободных радикалов и, в частности, с радикалами $RO\cdot$, которые, как было указано выше, являются ответственными за процесс деструкции полимерной цепи. Скорость обрыва цепи при применении подобных ингибиторов пропорциональна концентрации активных свободных радикалов в первой степени. Поэтому они часто называются ингибиторами, действующими по механизму линейного обрыва цепи. Для оценки эффективности этих ингибиторов определяющее значение имеет соотношение констант скоростей элементарных реакций k_2 и k_7 .

Второй тип ингибиторов осуществляет торможение цепного разветвленного процесса окисления за счет реакции (II), в результате которой гидроперекись разрушается с образованием неактивных продуктов. Такой тип ингибиторов в литературе принято называть разрушителями гидроперекисей.

Наиболее широко распространены из ингибиторов первого типа вторичные ароматические амины, производные *n*-фенилендиамина, гидроксиамины, пространственно-затрудненные фенолы (включая моно-, бис-, трис- и тетракисфенолы), алкилпроизводные фенолов. Ко второму типу ингибиторов относятся эфиры фосфористой кислоты, производные тиодипропионовой кислоты (и некоторые другие тиопроизводные), производные дитиокарбаматов двухвалентных металлов.

Для ингибирования цепных радикальных процессов в последнее время находят широкое применение бинарные смеси. Для таких смесей принципиально возможны три случая:

- 1) эффективность смеси подчиняется правилу аддитивности;
- 2) эффективность смеси выше суммы эффективностей ее компонентов (явление синергизма);
- 3) эффективность смеси ниже суммы эффективности ее компонентов (явление антагонизма).

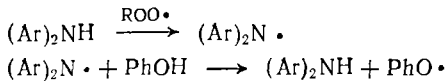
При оценке эффективности ингибиторов по величине индукционного периода окисления полимера синергизм смесей ингибиторов будет проявляться при условии

$$\tau_{\text{см}} > \tau_1 + \tau_2$$

где $\tau_{\text{см}}$ — индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов, а τ_1 и τ_2 индукционные периоды окисления полимера при применении каждого из ингибиторов при их заданном соотношении.

Это выражение будет иметь силу в том случае, если суммарная молярная концентрация ингибиторов остается постоянной. Долгое время общепризнанным являлось положение, согласно которому эффект синергизма может проявляться только в том случае, если применяется бинарная смесь ингибиторов, в которой каждый из компонентов осуществляет ингибирование по различному механизму: один за счет линейного обрыва (ингибирование неразветвленного целного процесса), а другой за счет разрушения гидроперекисей на неактивные продукты [16, 17]. Однако в дальнейшем было доказано, что эффективными синергическими смесями являются также бинарные системы, в которых оба компонента осуществляют ингибирование целного процесса окисления за счет линейного обрыва [18, 19, 20, 21].

В этом случае эффект синергизма проявляется за счет регенерации одного из ингибиторов другим по схеме:



где $(\text{Ar})_2\text{NH}$ — ингибитор, относящийся к вторичным ароматическим аминам, а PhOH — ингибитор, относящийся к пространственно-затрудненным фенолам.

В результате такой регенерации исключается возможность проявления ингибитором, относящимся к классу вторичных ароматических аминов, функций инициатора целного процесса за счет элементарного акта (10).

Для качественной характеристики эффективности синергических смесей было предложено построение диаграмм «индукционный период окисления полимера — молярный состав смеси ингибиторов» [22].

Для количественной оценки эффекта синергизма смесей ингибиторов целесообразно применять два показателя [23—25]:

а) эффект синергизма S , рассчитанный по формуле

$$S = \frac{\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)}{(\tau_1 + \tau_2)}$$

б) практический синергизм $S_{пр}$, рассчитанный по формуле

$$S_{пр} = \frac{\tau_{см}}{\tau_1^0}$$

где $\tau_{см}$ — индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов (антиоксидантов), τ_1 и τ_2 — то же для каждого компонента смеси, при концентрациях, соответствующих их мольной доле в смеси, τ_1^0 — то же для более эффективного компонента смеси при мольной концентрации, принятой для смеси ингибиторов.

При построении диаграмм эффект синергизма — мольный состав смеси легко определить, при каком соотношении компонентов проявляется максимальный эффект синергизма. Зная значение максимального эффекта синергизма и соотношение, при котором он проявляется, в ряде случаев легко рассчитать величину индукционного периода окисления полимера для любого соотношения компонентов синергической смеси при постоянной мольной концентрации ингибиторов [24]. Величина практического синергизма показывает, можно ли при применении синергической смеси достичь эффекта, превышающего действие наиболее эффективного компонента.

Изучение явления синергизма при ингибированном окислении каучуков с применением метода построения диаграмм эффект синергизма — мольный состав смеси ингибиторов позволило установить ряд общих закономерностей.

Прежде всего было установлено, что существует два принципиально различных случая проявления бинарными смесями ингибиторов синергизма (см. рисунок), что позволяет их разделить на два типа: синергические и семисинергические системы. Для обоих типов систем величина эффекта синергизма зависит от мольного соотношения компонентов смеси. Для синергических систем зависимость величины эффекта синергизма от мольного состава смеси ингибиторов описывается экстремальной кривой, причем максимум этой кривой соответствует стехиометрическому соотношению компонентов (в расчете на функциональные группы, ответственные за процесс ингибирования). Для семисинергических смесей эта же зависимость описывается кривой без экстремума и максимальный эффект синергизма проявляется при высоких концентрациях менее эффективного компонента.

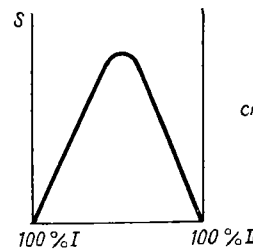
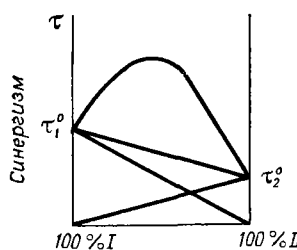
Для синергических смесей величина практического синергизма больше единицы при определении ее по отношению к эффективно-сти каждого из компонентов смеси. Таким образом, в этом случае

наблюдается эффект усиления ингибирования при любом соотношении компонентов. В случае семисинергизма величина практического синергизма больше единицы только при отнесении ее к эффективности менее эффективного компонента ($\tau_{см}/\tau_2^0$). Индукционный период окисления полимера $\tau_{см}$ не превышает τ_1^0 ни при каком мольном соотношении компонентов смеси.

Величина эффекта синергизма для обоих типов систем (синергических и семисинергических) зависит от мольного соотношения компонентов смеси, но в достаточно широком интервале не зависит от общего содержания ингибиторов в полимере [25]. В той же работе установлено, что величина эффекта синергизма возрастает с температурой, при которой проводится окисление полимера. Последнее служит дополнительным доказательством того, что проявление системами ингибиторов эффекта синергизма связано с подавлением функций инициирования одного из компонентов синергической системы.

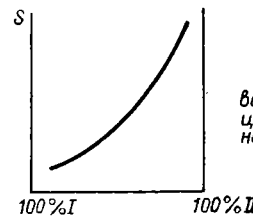
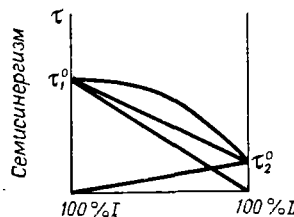
В табл. 1 и 2 приведена классификация бинарных смесей ингибиторов окисления полидиенов (полиизопрена и полибутадиена).

Для синтетических каучуков безусловный интерес представляют синергические системы ингибиторов на основе вторичных ароматических аминов и пространственно-затрудненных фенолов. Характер заместителя в положении 4 для производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола не оказывает существенного влияния на величины максимального эффекта синергизма и практического синергизма.



$$\frac{\tau_{см}}{\tau_1^0} > 1 < \frac{\tau_{см}}{\tau_2^0}$$

$S_{\text{макс}}$ — при
стехиометрическом
соотношении
компонентов



$$\frac{\tau_{см}}{\tau_1^0} \leq 1 < \frac{\tau_{см}}{\tau_2^0}$$

$S_{\text{макс}}$ — при
высокой концентра-
ции малоэффектив-
ного компонента

Основные типы синергических смесей антиоксидантов.

Таблица 1

Основные бинарные системы ингибиторов окисления полидиенов на основе моно-, бис-, трис- и тетракис(пространственно-затрудненных фенолов)

Тип системы		Второй компонент системы
Синергическая		Вторичные ароматические амины. Алкилпроизводные фенолов (не относящиеся к пространственно-затрудненным). 4,4'-Метиленбис(2,5-диалкилфенолы). 4,4'-Тиобис(2,5-диалкилфенолы). Ди- β -нафтилтиодипропионат
Семисинергическая		Диарилалкилфосфиты. Трифенилфосфит. Три(алкилфенил)фосфиты
Проявляющая свойства	аддитивные	Алифатические спирты. Анилин. Пространственно-затрудненные моно-, бис-, трис- и тетракисфенолы. 4-Гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензилсульфид. Дилаурилтиодипропионат. Фосфиты, содержащие фрагменты пространственно-затрудненных фенолов. 4,4'-Тиобис(пространственно-затрудненные фенолы). 2,2'-Метиленбис(4-алкил-6- <i>трет</i> -бутилфенол). 2,2'-Тиобис(4-алкил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)

Таблица 2

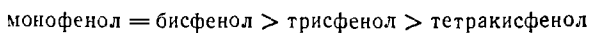
Бинарные системы ингибиторов окисления полидиенов на основе вторичных ароматических аминов

Тип системы		Второй компонент системы
Синергическая		Моно-, бис-, трис-, тетракис(пространственно-затрудненные фенолы) и их производные. 4-Гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензилсульфид. 2,2'-Метиленбис(4-алкил-6- <i>трет</i> -бутилфенол). 2,2'-Тиобис(4-алкил-6- <i>трет</i> -бутилфенол). β -Нафтол. Три(β -нафтил)фосфит. Фосфиты на основе пространственно-затрудненных фенолов. Сложные эфиры тиодипропионовой кислоты
Семисинергическая		Алкилпроизводные моно-, бис- и трисфенолов, не являющиеся пространственно-затрудненными
Проявляющая свойства	аддитивные	Дифенилалкилфосфиты. Трифенилфосфит. Три(алкилфенил)фосфиты

При сравнении эффективности смесей моно-, бис-, трис- и тетракис(пространственно-затрудненных фенолов) с фенил- β -нафтиламином было показано, что эффект синергизма не возрастает пропорционально количеству гидроксильных групп в феноле. Величина максимального эффекта синергизма падает в ряду:

бисфенол > монофенол = трисфенол > тетракисфенол

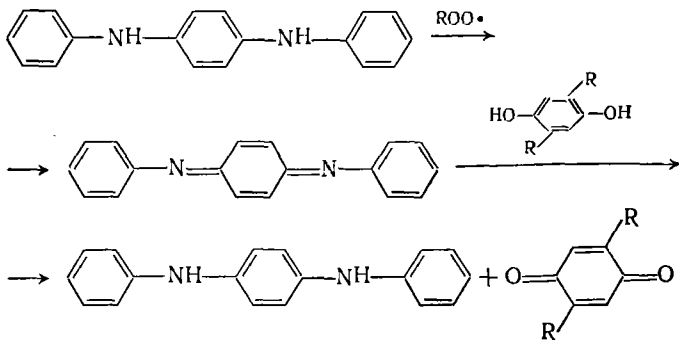
Величина практического синергизма для этих же систем падает в ряду:



Для практических целей стабилизации каучуков многие синергические системы на основе монофенолов и фенил- β -нафтиламина мало приемлемы из-за высокой летучести большинства монофенолов. В практическом отношении наиболее интересны синергические системы на основе пространственно-затрудненных бисфенолов и неозона Д (например, на основе МБ-1 и ТБ-3).

Проявление эффекта синергизма смесями ингибиторов на основе неозона Д и эфиров фосфористой кислоты имеет место только в том случае, когда эфир в своем составе имеет фрагменты фенола, который способен проявлять эффект синергизма с амином. Этот факт и совокупность других наблюдений позволяют считать, что существенную роль при проявлении эффекта синергизма эфирами фосфористой кислоты играют реакции (гидролиза, перэтерификации, аминолиза), приводящие к появлению в системе компонента, способного давать синергические системы со вторичными аминами или пространственно-затрудненными фенолами.

Интересным случаем проявления синергизма при стабилизации синтетических каучуков является система N,N' -дифенил- p -фенилендиамин — диалкилпроизводное гидрохинона [20]. В этом случае эффект синергизма обусловлен реакцией менее эффективного ингибитора с продуктом превращения более эффективного ингибитора, что приводит к регенерации последнего. Это взаимодействие может быть иллюстрировано следующими превращениями:



Для оценки эффективности синергических смесей можно применять любой показатель, характеризующий окисление полимера или сохранение им основных свойств в процессе окисления, например, скорость изменения характеристической вязкости полимера в индукционном периоде окисления в зависимости от мольного состава смеси ингибиторов [23] или число разрывов полимерной цепи в процессе окисления.

Синергические смеси ингибиторов еще не нашли широкого распространения для стабилизации синтетических каучуков. Однако уже сейчас можно определить основные дальнейшие пути их применения. Прежде всего синергические смеси целесообразно применять для сохранения свойств каучуков при воздействии высоких температур (водная дегазация, сушка каучука, высокотемпературная механическая обработка). В этом случае применение синергических смесей позволяет исключить проявление некоторыми ингибиторами функций инициатора процесса окисления. Применение синергических смесей является целесообразным и необходимым для предотвращения изменения окраски полимера в процессе переработки, хранения и эксплуатации изделий на его основе. В этом случае эффект, проявляемый синергической смесью ингибиторов, связан с восстановлением окрашенных продуктов превращения ингибитора. Применение синергических смесей позволяет в некоторых случаях значительно снизить дозировку ингибиторов. Это может дать значительный экономический эффект при применении дорогостоящих веществ.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Многие примеси, присутствие которых обусловлено специфическими особенностями получения синтетических каучуков, оказывают существенное влияние на их стабильность. К числу таких примесей в первую очередь следует отнести соединения металлов переменной валентности, наличие которых может быть обусловлено рядом причин: а) применением катализаторов на основе этих металлов; б) коррозией аппаратуры; в) недостаточной чистотой сырья, применяемого при получении и выделении каучуков.

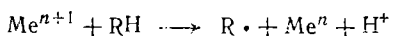
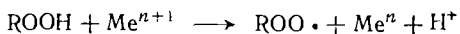
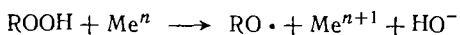
Применение катализаторов на основе металлов переменной валентности в некоторых случаях не позволяет полностью удалить из каучуков остатки катализатора, что может привести к значительному снижению стабильности каучука. С этой точки зрения синтез стереорегулярных каучуков с применением литийорганических соединений обеспечивает получение более стабильных полимеров, чем с применением катализаторов на основе кобальта, титана, ванадия.

Каталитическое влияние меди на окисление натурального каучука было установлено еще в 1865 г. [26]. В дальнейшем вопросу каталитического влияния металлов переменной валентности на окисление и стабильность натурального каучука и вулканизатов на его основе было посвящено много исследований [27, с. 27].

Несмотря на значительный прогресс в области повышения качества и стандартности натурального каучука и в настоящее время содержание металлов переменной валентности в нем сравнительно высоко. В стандартном малазийском каучуке содержание меди, марганца и железа может соответственно достигать 0,0008, 0,002 и 0,01% (масс.). Однако эти металлы связаны с определен-

ными белковыми веществами в неактивную форму. Если же эти металлы присутствуют в активной форме, то они проявляют функции катализаторов окисления каучука и оказывают существенное влияние не только на его стабильность, но и на эксплуатационные показатели изделий на его основе. Синтетические каучуки не содержат в своем составе белковых веществ или других агентов, способных связывать примеси металлов переменной валентности в неактивную форму, а потому вопрос регламентирования содержания в них этих примесей приобретает более важное значение чем для натурального каучука. Как правило, для синтетических каучуков предельно допустимые нормы содержания примесей металлов переменной валентности более жесткие, чем для натурального каучука.

Определяющую роль в трактовке механизма окисления, катализируемого металлами переменной валентности, сыграли работы Габера и Вейса [28]. Каталитическое окисление органических соединений в присутствии металлов переменной валентности включает элементарные стадии, характерные как для ионных, так и для радикальных реакций [12, с. 209]. В результате реакции между ионом металла и реагентом происходит изменение валентности иона металла и образуется свободный радикал, обуславливающий возникновение и развитие цепного процесса окисления:



где Me — металл.

Влиянию примесей металлов переменной валентности на окисление и стабильность синтетических каучуков посвящено значительное количество исследований. В литературе имеется большое количество данных по каталитическому влиянию на эти процессы: железа [29—37, 39], меди [29—34, 37, 38, 41], марганца [30—33, 34, 37], кобальта [14, с. 111, 33, 34], никеля [34, 46], ванадия [34, 42], церия [33, 34], свинца [33, 34], олова [33], титана [43—47].

Каталитическая активность металлов переменной валентности в процессах окисления и старения синтетических каучуков зависит от следующих факторов: природы металла переменной валентности; валентного состояния металла; химической структуры каучука; содержания металла переменной валентности; природы антиоксиданта, применяемого для стабилизации каучука; наличия в каучуке веществ, способных связывать металлы переменной валентности в соединения (комплексы или хелаты), которые являются неактивными в процессах окисления или других превращениях каучуков.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие каталитическую активность ряда металлов переменной валентности при окислении различных видов синтетических каучуков [33]. Однако в работе [33] дозировка примесей металлов была выбрана очень

высокой (в большинстве случаев значительно выше предельно допустимых содержаний в каучуках) и потому для практических целей приведенные в табл. 3 данные требуют некоторой корректировки. Несмотря на это, приведенные сопоставительные данные позволяют сделать некоторые обобщения. Наиболее эффективными катализаторами окисления каучуков являются кобальт, медь, церий, железо, марганец, наименее эффективными — никель, свинец и олово. Никель в некоторых случаях приводит к некоторому повышению стабильности каучука, что подтверждено и другими работами [40]. Соединения меди в процессе окисления каучука также проявляют двойственный характер действия. Так, при окислении полибутадиена в присутствии стеарата двухвалентной меди было показано наличие критической концентрации [38], ниже которой медь проявляет функции инициатора процесса окисления, а выше которой выступает как ингибитор этого процесса.

Металлы переменной валентности (за исключением железа) оказывают незначительное влияние на окисление бутадиен-нитрильного каучука [33, 37], и медь в данном случае проявляет функции ингибитора процесса окисления. Это обстоятельство, а также ранее приведенные факты двойственного характера влияния меди на окисление полибутадиена [39] позволяют предположить, что возможен синтез стабилизаторов для синтетических каучуков, которые в своем составе содержат металлы переменной валентности. Описана возможность применения диалкилдитиокарбаматов этих металлов для стабилизации каучуков [29].

Существенное влияние на каталитическую активность металлов переменной валентности в процессе окисления каучуков оказывает природа антиоксиданта, содержащегося в каучуке [32, 34]. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 4.

Таблица 3

Индукционный период окисления различных каучуков в присутствии металлов переменной валентности [33]

Тип каучука	Температура окисления, °C	Индукционный период, мин									
		без добавки	с добавкой стеариновой кислоты	с добавкой стеаратов							
				Ce	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Sn
<i>цис</i> -Полиизопрен	110	66	61	—	17	38	48	—	9	67	—
<i>цис</i> -Полибутадиен	120	240	120	138	66	72	84	90	66	192	372
Бутадиен-стирольный каучук	120	174	90	186	72	90	72	216	60	18	96
Бутилкаучук	130	78	42	36	66	84	48	66	72	60	198
Этилен-пропиленовый каучук (тройной)	150	284	206	85	22	32	24	237	65	205	223
Пропиленоксидный каучук	120	107	41	48	22	48	81	65	66	54	52
Полиакрилатный каучук	130	84	84	54	84	30	30	54	96	72	54
Бутадиен-нитрильный каучук	120	138	114	132	120	528	72	114	108	103	—

Таблица 4

Относительная скорость изменения характеристической вязкости бутадиен-стирольного каучука в индукционном периоде окисления при термоокислительной деструкции в присутствии меди, марганца и железа и различных антиоксидантов [48]

Содержание металла 0,01%, антиоксиданта 0,5%

Антиоксидант	Относительная скорость изменения характеристической вязкости, %		
	Cu	Mn	Fe
Неозон Д	100	100	100
Алкофен БП	4	5	19
Бисалкофен БП	13	9	49
ТБ-3	28	30	30

Одним из путей подавления каталитической активности примесей металлов переменной валентности в процессах окисления является перевод их в неактивную форму за счет образования комплексов или хелатов. В качестве таких агентов могут применяться антиоксиданты, относящиеся к производным *n*-фенилендиамин [30, 31], которые пассивируют каталитическое действие меди, марганца и железа в процессе окисления каучуков. Аналогичный эффект наблюдался при введении в высокомаслонаполненный бутадиен-стирольный каучук, содержащий повышенное количество меди и железа, таких антиоксидантов, как *n*-гидроксифенил- β -нафтиламин (параоксинеозон) или меркаптобензимидазол [31]. Достаточно эффективными пассиваторами меди в процессе окислительной деструкции каучуков является щавелевая кислота, аминокислоты, продукт конденсации бензальдегида с гидразином [41].

В настоящее время совокупность экспериментальных данных по влиянию металлов переменной валентности на окислительную деструкцию и стабильность синтетических каучуков позволяет определить максимально допустимые количества металлов, которые позволяют обеспечить стабильность каучука без дополнительного введения агентов, пассивирующих эти примеси.

Для карбоцепных каучуков максимально допустимый предел содержания в них меди, марганца, кобальта составляет 0,00005—0,0001% (масс.).

Проблема обеспечения стабильности каучуков в присутствии примесей железа является наиболее существенной и трудной. Хотя железо является менее эффективным катализатором окисления по сравнению с медью, кобальтом и марганцем, однако его попадание в каучук (за счет коррозии аппаратуры) наиболее вероятно. Одним из радикальных путей исключения попадания железа в каучук является применение для изготовления аппаратуры коррозионно-устойчивых сталей. Изменение содержания железа в бутадиеновом и бутадиен-стирольных каучуках в интервале

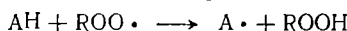
концентраций от 0,001 до 0,005% (масс.) оказывает значительное отрицательное влияние на стабильность каучуков [39]. Это указывает на необходимость обеспечения наличия примесей железа в карбоцепных каучуках не выше 0,001% (масс.).

Содержание в каучуках ванадия (например, в этиленпропиленовых каучуках) не должно превышать 0,01% (масс.) [42], примерно такой же предел допустим для содержания в каучуках никеля, олова и свинца.

Особо следует остановиться на предельно допустимых концентрациях примесей титана в каучуках. Этот вопрос имеет большое практическое значение, так как большинство катализаторов стереоспецифической полимеризации содержат в своем составе трехвалентный титан. Известно, что окисление трехвалентного титана проходит через стадию образования свободных радикалов. При окислении трехвалентного титана кислородом наблюдается деструкция полибутадиена и полиизопрена [43]. В этой же работе было показано, что многие антиоксиданты, применяемые для стабилизации каучуков, не оказывают ингибирующего действия на процесс деструкции, вызываемый окислением трехвалентного титана кислородом. В этом случае ингибиторами являются такие соединения, как нитробензол, азобензол, бензохинон (которые, как известно, окисляют трехвалентный титан в четырехвалентный) или дифенилпикрилгидрозил, образующий с треххлористым титаном нерастворимый комплекс, выпадающий в осадок. Совокупность данных по влиянию титана на стабильность полибутадиена и полиизопрена позволяет считать, что предельно допустимая концентрация этого металла лежит близко к 0,01% (масс.). Для каучуков, имеющих в основной цепи полярные заместители (например, для нитрильных каучуков) предельно допустимые концентрации примесей металлов переменной валентности могут быть несколько более высокими (это не относится к примеси железа).

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ АНТИОКСИДАНТОВ [6, 49]

В табл. 5 приведены наиболее распространенные и перспективные антиоксиданты для синтетических каучуков. Продолжительный период времени для стабилизации синтетических каучуков применялись антиоксиданты, относящиеся к классу вторичных ароматических аминов. Одним из существенных недостатков этих антиоксидантов является невозможность применения их для изготовления светлых и цветных изделий. Антиоксиданты, относящиеся к этому классу, осуществляют процесс ингибирования цепных радикальных процессов по схеме:



где AH — ароматический вторичный амин.

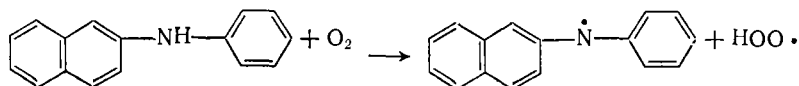
Таким образом, из-за передачи водорода антиоксидантом радикалу, ответственному за развитие цепного процесса окисления, происходит обрыв цепи и одновременно образуется менее активный радикал $A\cdot$. Однако следует учитывать, что в определенных

Наиболее распространенные антиоксиданты для синтетических каучуков [6, 49]

Название, принятое в СССР	Химическое название	Некоторые аналоги зарубежных фирм
Неозон Д	Фенол-β-нафтиламин	Neozon D, PBN
Неозон А	Фенил-α-нафтиламин	Neozon A, PAN
Параоксинеозон	<i>n</i> -Гидроксифенил-β-нафтиламин	
Акрин МД	Продукт высокотемпературной конденсации дифениламина с ацетоном	BLE-25, Nonox BL, Permanax 47
Ацетонанил	Полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина	Agerite Resin D, Flectol, Permanax 45
С-1	Диметилбис(<i>n</i> -фениламинофенокс)-силан	—
Диафен ФФ	<i>N,N'</i> -Дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин	DPPD, Permanax 18
Диафен НН	<i>N,N'</i> -Ди-β-нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин	Agerite White, Nonox CI, Santowhite CI
Диафен ФП	<i>N</i> -Изопропил- <i>N'</i> -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	4010 Na, Nonox ZA, Permanax 115, Santoflex IP
Диафен ФДМБ	<i>N</i> -(1,3-диметилбутил)- <i>N'</i> -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	Santoflex 13, Bayer-4020
С-789	<i>N</i> -Алкил- <i>N'</i> -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	—
Алкофен БП	4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	Ionol, BHT, Topanol
Алкофен Б	2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	—
АО-20	Смесь продуктов алкилирования фенола стиролом	Montaclere, Nonax SP, Wing-Stay S
Алкофен МБ	Октадециловый эфир 4-гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенилпропионовой кислоты	Irganox 1076
Алкофен БП-18		
МБ-1	4,4'-Метиленбис(2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол)	Ionox 220
Бисалкофен БП	2,2'-Метиленбис(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	2246, CAO-5
Трисалкофен БД или АО-40	1,3,5-Триметил-2,4,6-три(4-гидрокси-3',5'-ди- <i>трет</i> -бутилбензил)-бензол	Ionox 330
ТБ-3	4-Гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензилсульфид	—
Тиоалкофен БМ	Бис(4-гидрокси-3-метил-5- <i>трет</i> -бутилфенил)сульфид	Santowhite, Santonox
Дибуг	2,5-Ди- <i>трет</i> -бутилгидрохинон	Santovar O
Фосфит НФ	Три(<i>n</i> -нонилфенил)фосфит	Polygard, Mark 329

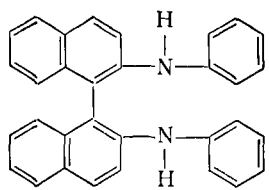
условиях этот малоактивный радикал может проявлять функции инициатора процесса окисления. Было показано, что эффективность вторичных ароматических аминов как антиоксидантов в значительной степени зависит от температуры и их содержания в полимере. В ряде случаев эта зависимость описывается кривой с максимумом [13, с. 283]. Это объясняется способностью вторичных ароматических аминов подвергаться непосредственному окислению кислородом. Для неозона Д подобное превращение может

быть иллюстрировано следующей схемой [5, с. 124]:

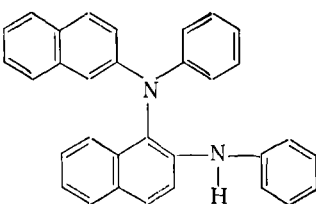


Образующийся радикал $\text{HOO}^\bullet$ и осуществляет иницирование процесса окисления полимера.

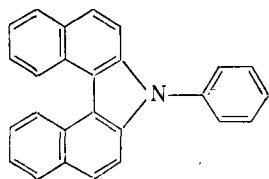
Из вторичных ароматических аминов применяется для стабилизации каучуков неозон Д. Этот антиоксидант в процессе ингибирования претерпевает ряд превращений, которые приводят к образованию следующих продуктов:



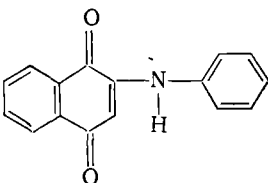
I



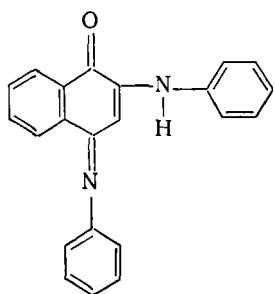
II



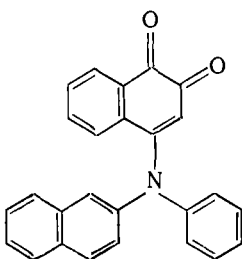
III



IV



V



VI

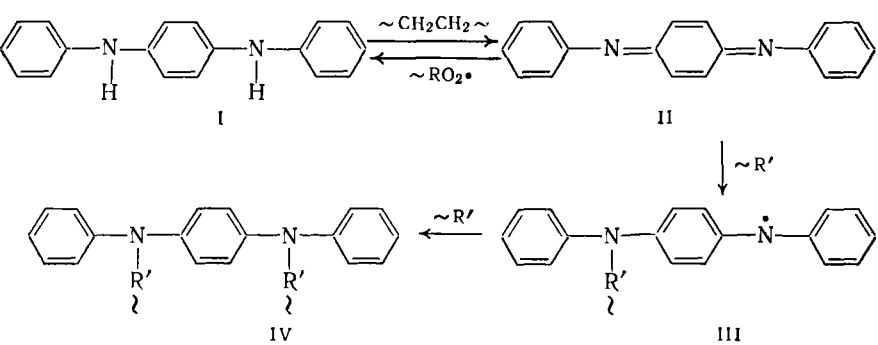
Большинство из этих продуктов являются малоэффективными ингибиторами цепных радикальных процессов и, кроме того, ярко окрашены. Одновременно они имеют более низкую растворимость в каучуках, чем неозон Д. Эти обстоятельства обуславливают их миграцию на поверхность каучука и вызывают интенсивное изменение его окраски. Поэтому возникла необходимость изыскания других антиоксидантов, относящихся к классу вторичных ароматических аминов. За рубежом нашел применение для стабилизации ряда синтетических каучуков акрин МД, который по эффективности практически равноценен неозону Д, но не обладает яв-

дом недостатков, присущих неозону Д. В качестве антиоксидантов для синтетических каучуков иногда рекомендуются алкилпроизводные дифениламина (сам дифениламин не является перспективным антиоксидантом для каучуков). Вторичные ароматические амины применяются для стабилизации бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и ряда других каучуков (темных марок). Однако они не обеспечивают стабильности полиизопрена регулярного строения и ряда других легкодеструктурирующихся каучуков, для которых эффективен антиоксидант С-1. Введение в молекулу вторичного амина гидроксильной группы приводит к значительному повышению эффективности антиоксиданта. Такие антиоксиданты (например, параоксинеозон, параоксидифениламин) пассивируют каталитическое действие металлов переменной валентности в процессах окисления [30, 31].

В последнее время для стабилизации синтетических каучуков находят широкое применение антиоксиданты, относящиеся к производным дигидрохинолинов (типа ацетонанила). Они позволяют получать только темные марки каучуков, однако значительно меньше окрашивают полимер чем, например, неозон Д. Эти производные одновременно рекомендованы и в качестве химических антиозонантов и противоутомителей для резин.

Очень эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков являются производные *n*-фенилендиамин. Они способны ингибировать радикальные процессы, инициируемые не только $\text{ROO}\cdot$, но и $\text{R}\cdot$ и $\text{RO}\cdot$ (неозон Д не ингибирует процессы, инициируемые $\text{R}\cdot$). Кроме того, при ингибировании цепных радикальных процессов они образуют хинониминные структуры, которые также являются ингибиторами этих процессов, хотя и менее эффективными чем исходный диамин.

В процессе ингибирования окисления полидиенов диафеном ФФ происходят следующие превращения [50]:



где $\sim\text{R}'$ и $\sim\text{R}$ — полимерные радикалы, образующиеся в результате деструкции исходного полимера.

За счет процессов III и IV полимерные радикалы, образовавшиеся в результате деструкции полидиена, вступая в реакцию с продуктами превращения производного *n*-фенилендиамина

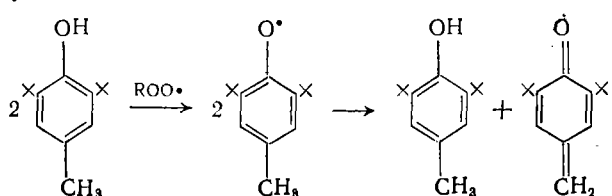
(хинондиамина) осуществляют специфическую «регенерацию» (восстановление) молекулярной массы деструктировавшегося полимера. Такое действие характерно для ряда полифункциональных антиоксидантов (диаминов, аминифенолов) и значительно менее вероятно для случая применения монофункциональных антиоксидантов (например, неозона Д).

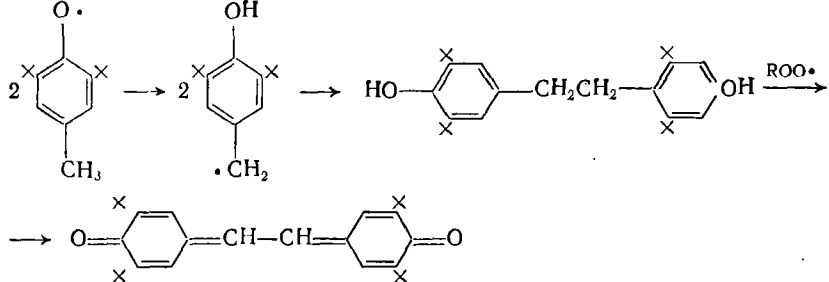
Производные *p*-фенилендиамина или их смеси с другими антиоксидантами представляют наибольший интерес для стабилизации каучуков, которые легко деструктируются (например, *цис*-полиизопрена). Для этих целей представляют наибольший интерес диафен ФФ, диафен НН, диафен ФДМБ, С-789. Диафен ФП, который находит широкое применение как антиозонант и противоутомитель для разин, не может быть рекомендован как антиоксидант для ряда каучуков, так как, с одной стороны, он легко окисляется сам и, с другой стороны, имеет высокую растворимость в водных кислых средах.

Производные *p*-фенилендиамина являются эффективными ингибиторами окисления каучуков при высокотемпературной механической обработке (например, полиизопрена при 120°C). По данным работы [51] наиболее эффективным в этом случае оказался диафен ФФ.

Производные *p*-фенилендиамина применяются для выпуска только темных марок каучуков, так как они окрашивают каучук даже в большей степени, чем вторичные ароматические амины. За последнее время все более широко применяются для стабилизации синтетических каучуков алкилированные фенолы, бис-, трис- и тетракисфенолы. В США производство этих антиоксидантов составляет более 30% от общего количества стабилизаторов, выпускаемых для каучуков и резин. Они позволяют получать каучуки, предназначенные для изготовления светлых и цветных резиновых изделий. За рубежом стереорегулярные бутадиеновые и изопреновые каучуки, этилен-пропиленовые каучуки, алкиленоксидные каучуки, многие виды термоэластопластов выпускаются только с применением этих антиоксидантов.

Из числа алкилированных фенолов наиболее эффективными антиоксидантами являются пространственно-затрудненные фенолы, которые в обоих орто-положениях к гидроксильной группе имеют в качестве заместителей *трет*-бутильные радикалы. Наиболее распространенным и эффективным антиоксидантом из этого класса является алкофен БП. Особенности механизма ингибирования процессов окисления этим антиоксидантом понятны из следующей схемы:

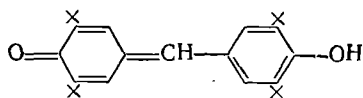




где X — *трет*-бутильный радикал.

Существенное значение имеют процессы, приводящие к образованию хинонметидных структур и стильбенхинонов. Хорошо известно [52], что именно эти соединения способны ингибировать цепные радикальные процессы, инициированные не только радикалами $\text{ROO}\cdot$, но и радикалами $\text{RO}\cdot$ и $\text{R}\cdot$. Это свойство антиоксидантов, относящихся к производным 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, обуславливает их преимущество по сравнению с антиоксидантами, относящимися к классу вторичных ароматических моноаминов. Если у производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в положении 4 имеется алкильный радикал без третичного углеродного атома, то все эти производные практически одинаковы по эффективности ингибирования цепных радикальных процессов (однако метильное производное является наиболее эффективным). При наличии в положении 4 алкильного радикала с третичным углеродным атомом исключена возможность образования хинонметидных структур, чем и объясняется меньшая эффективность 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола по сравнению с 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом. Для некоторых каучуков (например, этилен-пропиленовых) в качестве светлого антиоксиданта рекомендуется алкофен БП-18. Однако этот антиоксидант, как и другие антиоксиданты, относящиеся к сложным эфирам (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, в условиях водной дегазации могут легко гидролизываться.

Эффективным антиоксидантом для многих каучуков (в том числе и для каучуков регулярного строения СКИ-3 и СКД) является антиоксидант МБ-1. Однако он не может быть рекомендован для производства светлых марок каучуков, так как в процессе ингибирования окисления превращается в ярко-окрашенный продукт следующей структуры:



Из трис- и тетракисфенолов для стабилизации синтетических каучуков представляют интерес трисалкофен БД (АО-40) и фенозан 24, являющийся полным эфиром пентаэритрита и (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты. Последний в определенных условиях может подвергаться гидролизу.

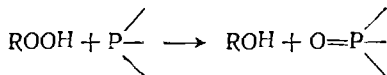
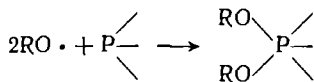
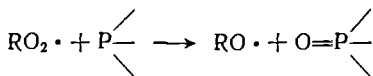
Для стабилизации синтетических каучуков часто рекомендуются бисалкофен БП. В некоторых случаях, особенно при наличии в каучуке остатков катализатора (например, ванадия), он не обеспечивает получения светлых марок каучуков.

Из числа алкилированных фенолов, которые не относятся к пространственно-затрудненным, для некоторых видов каучука (например, алкиленоксидных) рекомендуется тиалкофен БМ. Антиоксидант АО-20 (алкофен МБ) рекомендуется для стабилизации синтетических латексов (самостоятельного применения для стабилизации синтетических каучуков он не находит). Для стабилизации синтетических латексов особый интерес представляют модификации этого антиоксиданта (АО-20С), которые обладают свойством легко эмульгироваться.)

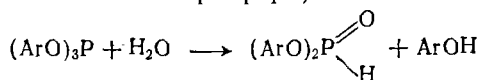
В первый период освоения производства стереорегулярного изопренового каучука в США было рекомендовано применять для стабилизации алкилпроизводные гидрохинона (дибуг) в комбинации с производными *n*-фенилендиамин [53]. При совместном применении этих двух антиоксидантов проявляется эффект синергизма [20]. В настоящее время алкилпроизводные гидрохинона не находят широкого применения для стабилизации синтетических каучуков.

Для ряда синтетических каучуков (например, бутадиен-стирольных) широко применяют эфиры фосфористой кислоты. Они обеспечивают неизменность цвета и окраски полимеров в процессе переработки. Изучению механизма действия этих стабилизаторов посвящено значительное число работ [54, 55]. Эфиры фосфористой кислоты как антиоксиданты обладают различными функциями [55]:

а) осуществляют торможение окислительных процессов, протекающих по свободнорадикальному механизму (подавляя реакции продолжения цепи и процессы вырожденного разветвления)



б) проявляют функции «депо» [16] для постепенного введения в реакции ингибитора или образования синергических смесей (за счет гидролиза эфиров фосфористой кислоты с образованием фенолов и кислот фосфора)



в) подавляют каталитическое действие металлов переменной валентности в процессах окисления;

г) связывают хромофорные группы вторичных продуктов окисления.

Наиболее широкое применение для стабилизации синтетических каучуков находит фосфит НФ. Практическое применение находят также фосфиты, синтезируемые на основе антиоксиданта АО-20 (фосфит П-24 или антиоксидант АО-6, выпускаемый в СССР). Очень эффективными антиоксидантами являются эфиры фосфористой кислоты, получаемые на основе производных 2,6-ди-трет-бутилфенола или бисалкофена БП.

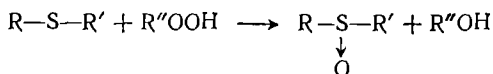
Представляют интерес в качестве антиоксидантов синтетических каучуков три(алкиламида) фосфористой кислоты [56].

К числу недостатков антиоксидантов, являющихся производными фосфористой кислоты, следует отнести их легкую гидролизуемость, что требует строгого соблюдения значения рН среды при их введении. В некоторых случаях, легкая гидролизуемость фосфитов исключает возможность их применения в качестве антиоксидантов для каучуков.

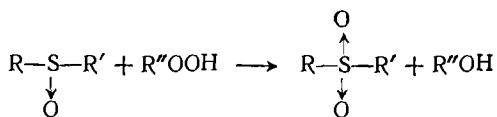
Серусодержащие антиоксиданты (например, диарилсульфиды) препятствуют развитию реакции вырожденного разветвления за счет взаимодействия с гидроперекисями без образования продуктов свободнорадикального характера [4, с. 113; 13, с. 18].

Механизм действия подобных соединений можно представить следующей схемой:

а) на первой стадии взаимодействия сульфида с перекисью образуется сульфоксид, который по своей активности в процессе ингибирования окисления менее активен, чем исходный сульфид:



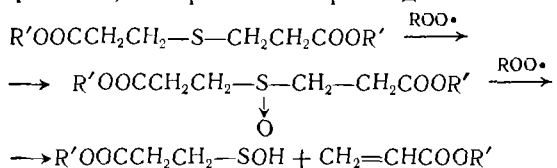
б) при взаимодействии со второй молекулой гидроперекиси образуется сульфон, который не обладает свойствами ингибитора цепных радикальных процессов:



Ароматические сульфиды сами не являются эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков, однако моносulfиды алкилированных фенолов в некоторых случаях очень эффективные антиоксиданты. В них сочетаются свойства ингибировать процессы окисления, с одной стороны, по линейному механизму и, с другой стороны, по механизму, обеспечивающему разложение гидроперекисей на неактивные продукты в цепных радикальных процессах. Из моносulfидов алкилфенолов наибольший интерес для стабилизации синтетических каучуков представляют антиоксиданты ТБ-3 и тиоалкофен БМ. Первый является эффективным антиоксидантом для каучуков СКИ-3 и СКД, а второй рекомендуется

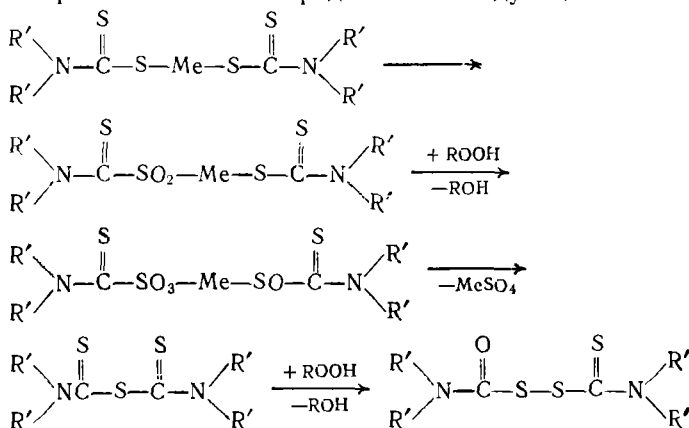
для стабилизации алиленоксидных каучуков и этилен-пропиленовых каучуков. Антиоксидант ТБ-3 рекомендуется также для бутадиен-стирольных термоэластопластов.

В качестве компонентов синергических смесей рекомендуется применение сложных эфиров тиодипропионовой кислоты. Механизм действия подобных соединений предусматривает образование сульфоксида, который затем распадается по схеме [4, с. 116]:

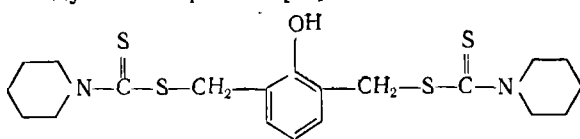


Для стабилизации некоторых видов синтетических каучуков (полиуретанов, термоэластопластов) рекомендуются диалкилдитиокарбаматы двухвалентных металлов [57, 58].

Механизм действия таких антиоксидантов основан на разрушении гидроперекисей без образования продуктов радикального характера и может быть представлен следующей схемой [4, с. 117]:



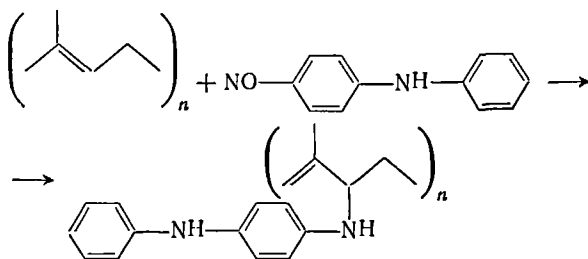
Эффективным стабилизатором при окислении *цис*-полиизопрена является морфолинпроизводное тиокарбаминовой кислоты, имеющее следующее строение [59]:



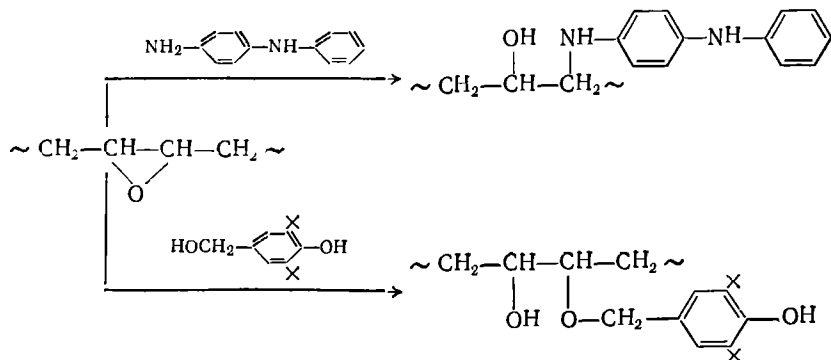
Применение некоторых эффективных антиоксидантов затруднено из-за их плохой совместимости с полимером, высокой летучести, вымываемости из полимера и др. Была высказана мысль о перспективности применения высокомолекулярных антиоксидантов для стабилизации полимеров [60], которые исключают указанные недостатки низкомолекулярных соединений. В последнее вре-

Возможно несколько принципиально различных путей осуществления синтеза высокомолекулярных антиоксидантов.

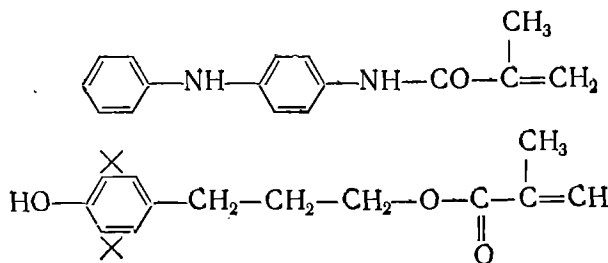
1. Взаимодействие полидиенов с нитрозосоединениями (например, *n*-нитрозодифениламином) по схеме [62]:



2. Взаимодействие полимеров, содержащих эпоксидные группы, с первичными аминами [61], или фенолами, в которых имеется алифатическая спиртовая группа [63]:



3. Сополимеризация диеновых мономеров (бутадиена со стиролом или бутадиена с акрилонитрилом) в присутствии третьего мономера, содержащего группы, способные ингибировать процессы окисления [63—65]. В качестве третьего компонента при полимеризации могут быть применены соединения, содержащие вторичные аминные группы, или фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, например



Такие сополимеры особенно интересны при синтезе бензостойких каучуков (например, бутадиен-нитрильных), так как в этом случае исключается возможность вымывания антиоксиданта органическими растворителями.

4. Путем взаимодействия живых литийорганических полимеров диенов с шиффовыми основаниями и последующей обработкой продуктов реакции водой [66].

Все синтезированные указанными методами высокомолекулярные антиоксиданты оказались в некоторых случаях даже более эффективными, чем низкомолекулярные аналоги. Одновременно такие антиоксиданты хорошо совмещаются с каучуками, являются нелетучими продуктами и не вымываются из каучуков водой и органическими растворителями [61].

Одним из перспективных направлений в области стабилизации полимеров является применение в качестве антиоксидантов стабильных свободных радикалов, впервые предложенных для этих целей Розанцевым и Нейманом [13, с. 41; 67]. Имеются все предпосылки предполагать, что дальнейшие успехи в области синтеза таких антиоксидантов позволят применять их и для стабилизации синтетических каучуков.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИОКСИДАНТОВ

Эффективность антиоксиданта не может явиться единственным критерием для рекомендаций по практическому его применению. Специфические особенности структуры синтетических каучуков и технологии их производства обуславливают необходимость располагать данными по их химическим, физико-химическим, токсикологическим и некоторым другим свойствам. Только при наличии этих данных можно предложить обоснованную рекомендацию по применению того или иного антиоксиданта для конкретных целей.

Растворимость в каучуках. Хорошая совместимость антиоксиданта с каучуком имеет большое практическое значение для обеспечения однородности каучука, исключения его миграции на поверхность и обеспечения правильной его дозировки по всей массе каучука. Совместимость антиоксиданта с каучуком достаточно полно характеризуется его растворимостью в каучуке, которая зависит не только от структуры антиоксиданта, но и от структуры каучука, его молекулярной массы, некаучуковых примесей в каучуке.

Количественная оценка растворимости антиоксидантов при температурах, близких к температуре каучука (20—25°C) осложняется тем, что в интервале этих температур часто приходится иметь дело с метастабильными растворами антиоксидантов в каучуках [68]. Поэтому данные, полученные различными методами, несколько отличаются друг от друга [14, 68, 69].

В табл. 6 приведены данные по растворимости антиоксидантов в каучуках. Учитывая, что реальная дозировка антиоксидантов

Таблица 6

Растворимость антиоксидантов в различных синтетических каучуках при 20—25 °С (в г на 100 г каучука)

Антиоксидант	СКИ	СКД	СКС-30 АРК	СКЭПТ	Бутил- каучук	СКН-18	СКН-26	СКН-40	Нап- рят
Неозон Д	0,8—1,1	1,2—2,3	1,6—2,1	0,2—0,4	0,2	> 10	> 10	> 10	3,1
Неозон А	4,5—6,4	7,7	~ 10	2,1	—	> 10	> 10	> 10	> 10
Параоксинео- зон	0,05	0,06	0,1—0,2	—	—	~ 10	> 10	> 10	0,4
Диафен ФФ	0,3	0,7	0,6	—	—	~ 10	~ 10	~ 10	—
Диафен ФП	1,0—3,4	0,6—1,7	1,9—9,3	0,6	—	> 10	> 10	> 10	5,5
Диафен ФД МБ	4,1	6,8	8,1	1,9	—	—	—	—	19,8
Диафен НН	—	0,1	0,3	—	—	—	—	—	—
Ионол (алко- фен БП)	> 10	> 10	> 10	> 10	—	> 10	> 10	> 10	> 10
Алкофен Б	6,0	6,0	6,7	—	—	7,5	8,7	8,0	—
Бисалкофен БП	1,2—7,0	1,8—6,5	1,6—7,6	0,6—4,4	3,0	> 10	> 10	> 10	2,3
МБ-1	2,0	3,5	1,4	1,1	—	—	—	—	—
Бисалкофен МЦП	—	5,2	—	—	—	> 10	> 10	> 10	—
Тиоалкофен БМ	> 10	> 10	> 10	> 10	—	—	—	—	—
Дибуг	0,3	0,7	0,3	—	—	—	—	—	—

значительно ниже 10 г на 100 г каучука, для антиоксидантов, имеющих высокую растворимость, указывается, что ее величина превышает 10 г на 100 г каучука. На основании данных, приведенных в табл. 6, можно сделать некоторые обобщения, которые дают возможность приближенно прогнозировать растворимость в каучуках тех антиоксидантов, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Растворимость антиоксидантов, относящихся к производным вторичных ароматических аминов, составляет 1,5—5,0 г на 100 г каучука. С введением в молекулу таких антиоксидантов ОН-группы растворимость их в карбоцепных каучуках снижается. Растворимость вторичных аминов в предельных карбоцепных каучуках ниже, чем в непредельных.

Алкилфенилпроизводные *n*-фенилендиамин имеют значительно более высокую растворимость в карбоцепных каучуках по сравнению с диарилпроизводными. Последние имеют очень низкую растворимость (менее 1,0%), поэтому их дозировка в каучуках должна быть строго регламентирована.

Растворимость фенольных антиоксидантов в карбоцепных каучуках, как правило, выше растворимости неозона Д. Практически неограниченной растворимостью в этих каучуках обладает алкофен БП, по этому показателю он превосходит практически все антиоксиданты, рекомендованные для каучуков. Бисалкофены имеют растворимость более низкую, чем монофенолы, однако эта величина при реальных дозировках обеспечивает их хорошую совместимость с каучуком. Низкую растворимость в каучуках имеют

производные гидрохинона. Дозировка многих антиоксидантов часто близка по величине к пределу их растворимости при 20 °С, что может вызвать их выпадение из раствора каучука при хранении и транспортировке последнего в зимних условиях.

В каучуках с полярными группами (например, бутадиен-нитрильных, хлоропреновом) растворимость практически всех антиоксидантов превышает принятые дозировки. По показателю растворимости нет ограничений по применению того или иного антиоксиданта для этих каучуков.

Летучесть. В процессах выделения каучука (дегазация, сушка) могут иметь место значительные потери антиоксиданта из-за его летучести. Для предварительной оценки показателя летучести антиоксидантов может быть применен метод определения относительной летучести (по потерям массы при 100 °С). Относительная летучесть, определенная этим методом [70], хорошо коррелируется с летучестью, определенной испарением антиоксиданта из волокнистого полимерного материала [71]. По величине относительной летучести антиоксиданты располагаются в следующий ряд:

алкофен БП > алкофен Б > дифениламин > акрин МД > дибуг > полигارد > *n*-гидроксидифениламин > диафен ФП > неозон Д > диафен ФФ > > бисалкофен БП > параоксинеозон > диафен НН.

Для неозона Д, неозона А, параоксинеозона, диафена ФП, бисалкофена БП, алкофена БП имеются данные [72] по давлению их паров при различных температурах над 3%-ными растворами этих веществ в ряде каучуков (СКИ, СКД, СКМС-30АРК, СКЭПТ, СКН-18, СКН-26 и СКН-40). Давление насыщенного пара зависит не только от природы антиоксиданта, но и от структуры каучука. Практически для всех изученных антиоксидантов давление насыщенного пара над их растворами в бутадиен-нитрильных каучуках в 2—10 раз ниже, чем над растворами в каучуках, не имеющих полярных заместителей.

В работе [72] приведено уравнение, позволяющее рассчитать давление насыщенного пара исследованных антиоксидантов над их растворами в каучуках в сравнительно широком диапазоне температур.

Растворимость в органических растворителях. Для выбора наиболее рационального метода введения антиоксиданта в каучук важной характеристикой является его растворимость в органических растворителях, особенно углеводородах (табл. 7). В некоторых случаях низкая растворимость антиоксидантов в растворителях может исключить возможность его применения. Фенольные антиоксиданты имеют более высокую растворимость в углеводородах (особенно ароматических), чем аминные. Таким образом, их введение в каучук в виде растворов потребует применения меньших количеств растворителя. Переход от моно- к бис- и трис-фенолам сопровождается снижением их растворимости, особенно в алифатических углеводородах. Таким образом, преследуя цель снизить летучесть антиоксидантов, одновременно приходится встре-

Растворимость антиоксидантов в углеводородах и этиловом спирте при 20 °С (в г на 100 г растворителя)

Антиоксидант	Ароматические углеводороды	Алифатические углеводороды	Этиловый спирт	Антиоксидант	Ароматические углеводороды	Алифатические углеводороды	Этиловый спирт
Неозон Д	13,6	0,56	3,0	Бисалкофен	39,9	7,9	61,0
Ацетонанил	10	—	> 10	БП			
Оксинеозон	1,6	0,2	47,9	МБ-1	47,7	8,7	2,3
Диафен ФФ	1,0	0,04	0,4	Алкофен	65,7	52,2	0,6 *
Диафен ФП	33,0	1,2	6,7	БП-18			
Диафен НН	0,2	0,04	0,25	Трисалкофен БД	25,0	0,6	—
Диафен ФДМБ	10	10	10	АО-20	10	10	10
Алкофен БП	138,1	96,9	8,5	Тиоалкофен БМ	5,0—10,0	0,1	10

* Метанол.

часть с затруднениями, связанными с пониженной растворимостью в углеводородах менее летучих фенольных антиоксидантов. Алкилфенилпроизводные *n*-фенилендиамина имеют значительно более высокую растворимость в углеводородах и этиловом спирте по сравнению с диарилпроизводными, что позволяет отдать им предпочтение при выборе антиоксиданта для каучуков, полученных полимеризацией в растворах. По этому же показателю ацетонанил предпочтительнее, чем неозон Д. Низкая растворимость параоксинеозона, диафена НН, дибуга в органических растворителях значительно сужает применение этих антиоксидантов.

Растворимость в воде и гидролитическая стабильность. Большинство антиоксидантов имеет низкую растворимость в воде. Однако некоторые производные *n*-фенилендиамина имеют высокую растворимость в водных растворах минеральных и органических кислот (например, некоторые алкилфенилзамещенные и диалкилпроизводные). Это необходимо учитывать при разработке технологии промывки и водной дегазации каучуков. Необходимо также учитывать, что некоторые производные фенолов имеют повышенную растворимость в водных растворах щелочей. Гидролитическая стабильность является очень важным показателем при выборе антиоксидантов. Как правило, все наиболее распространенные антиоксиданты при умеренных температурах и в нейтральных средах гидролитически стабильны. Вместе с тем, если в молекуле антиоксиданта имеются определенные группировки атомов (например, сложноэфирные группы), то в условиях контакта с водой (при определенных значениях рН и повышенных температурах) может наблюдаться гидролиз антиоксидантов. В результате может произойти потеря антиоксидантом свойств ингибитора цепных

радикальных процессов (например, для эфиров фосфористой кислоты) или увеличение их летучести (например, для алкофена БП-18 и тетраалкофена БПЭ).

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИОКСИДАНТОВ

Несмотря на большое значение токсикологической характеристики антиоксидантов при выдаче рекомендаций по их применению, этому вопросу до последнего времени уделялось недостаточное внимание, и литературные сведения недостаточно полны, а в некоторых случаях даже противоречивы.

Токсикологическая классификация антиоксидантов для синтетических каучуков может быть принята по аналогии с классификацией стабилизаторов для других полимеров (табл. 8). В 1-ю группу антиоксидантов входят бисалкофен БП, алкофен БП-18, тетраалкофен МБП, алкофен ДИП, бисалкофен МЦП, трисалкофен БМБ, тиаалкофен БП, тиаалкофен МБП, ДДТДП. Применение ионола ограничено концентрациями (0,02% от массы полимера), но некоторые авторы отмечают, что такую дозировку вряд ли можно считать безопасной без тщательной проверки. Во вторую группу антиоксидантов, кроме перечисленных выше веществ, может входить алкофен БП при условии ограничения дозировки (0,02% от массы полимера) и антиоксидант ТБ-3.

В третью группу антиоксидантов могут входить любые вещества, если они отвечают токсикологическим требованиям, приведенным в табл. 8.

В литературе до сих пор нет окончательно сложившегося мнения о токсичности некоторых широко распространенных антиоксидантов [74—76]. Это относится в первую очередь к неозону Д. Многие исследователи пришли к выводу, что неозон Д является малотоксичным продуктом и обладает малой способностью к кумуляции. Исследования по канцерогенности показали, что неозон Д не обладает канцерогенной активностью, а β -нафтиламин, обладающий канцерогенной активностью, может присутствовать в неозоне Д в качестве примеси в очень малых количествах. Авторы работы [73, с. 195] при проведении специальных исследований сделали вывод, что неозон Д не является канцерогенным веществом, либо он относится к слабым канцерогенам. Однако многие авторы считают, что для окончательного заключения необходимы дополнительные исследования.

Нет однозначного заключения о степени токсичности продуктов алкилирования фенола стиролом (стабилизатор АО-20). В литературе есть указания, что смесь продуктов алкилирования фенола стиролом должна быть признана опасной для человека, как оказывающая влияние на репродукционные процессы. Отсутствует единая точка зрения о токсичности алкофена БП и диафена НН.

Окончательное решение о применении того или иного продукта в качестве антиоксиданта 1 и 2 групп должно быть согласовано с Главным санитарно-эпидемиологическим управлением министерства здравоохранения СССР.

Таблица 8

Токсикологическая классификация антиоксидантов [73, с. 189—191]

Показатели	1 группа	2 группа	3 группа
Область применения полимеров	Изделия будут находиться в непосредственном или опосредованном контакте (через пищевые продукты, питьевую воду, лекарства, принимаемые во внутрь, игрушки для детей младшего возраста, зубные щетки, мундштуки, зубные протезы) с полостью рта или пищеварительного тракта	Изделия будут находиться в непосредственном (одежда, обувь) или опосредованном (через наружные лекарства, косметические средства) контакте с человеком, за исключением контактирующих с полостью рта или пищеварительным трактом	Изделия технического назначения, контакт с которыми будет не постоянным, а эпизодическим
Требования к антиоксидантам			
токсичность	Практически нетоксичные вещества	Малотоксичные вещества	Любые химические вещества
канцерогенность	Не обладают канцерогенной активностью	Не обладают ярко выраженной канцерогенной активностью	Не обладают резко выраженной канцерогенностью
влияние на звенья репродукционного процесса	Не влияют	Не влияют	Не обладают резко выраженной способностью
сенсibilизирующее действие	Не имеют	Не имеют	Не являются очень сильными сенсibilизаторами
раздражающее действие	Отсутствует	Не должны обладать местным раздражающим действием на кожу и способностью проникать даже в минимальных дозах через неповрежденную или поврежденную кожу	—

1. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М., Госхимиздат, 1957. 319 с.
2. Lundberg W. O. Autooxidation and Antioxidants. New York, v.1, 1961; v. 2, 1962.
3. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam — London — New York, 1965. 528 p.
4. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., «Химия», 1972. 544 с.
5. Prošpil J. Antioxidanty. Praha, Academic, 1968. 274 S.
6. Химические добавки к полимерам. Справочник. М., «Химия», 1973. 272 с.
7. Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир». Т. 1, 1967. 503 с.; т. 2, 1967. 536 с.
8. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. Н. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., «Наука», 1972. 240 с.
9. Лебедев С. В. Жизнь и труды. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1938. 778 с.
10. Mayo E. R. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, p. 614.
11. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
12. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965. 375 с.
13. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. М. Б. Неймана. М., «Наука», 1964. 332 с.
14. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. А. С. Кузьминского. М., «Химия», 1966. 210 с.
15. Денисов Е. Т., «Успехи химии», 1973, т. 42, с. 361—390.
16. Нейман М. Б., Миллер В. Б. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 9, с. 247—261.
17. Левин П. И., Михайлов В. В. «Успехи химии», 1970, т. 39, с. 1687—1706.
18. Ingold K. U. J. Inst. Petrol., 1961, v. 47, p. 375—382.
19. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 110—114.
20. Пиотровский К. Б., Львов Ю. А., Иванов А. П. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 371—373.
21. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 870—874.
22. Левин П. И., Луковников А. Ф., Нейман М. Б. и др. Высокомол. соедин., 1961, т. 3, с. 1243.
23. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Ронина М. П. ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 369—371.
24. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Ронина М. П. Высокомол. соедин., 1973, т. Б15, с. 542—546.
25. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Ронина М. П. ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 649—652.
26. Miller W. A. J. Chem. Soc., 1865, v. 18, p. 273.
27. Buist J. M. Ageing and Weathering of Rubber. London, Heffer and Sons Ltd, 1956. 143 p.
28. Haber F., Weiss J. Naturwiss., 1932, Bd. 20, S. 948.
29. Leyland B. N., Stafford R. L. Trans. Inst. Rubber Ind., 1959, v. 35, p. 25—44.
30. Кузьминский А. С., Зайцева В. Д., Лежнев Н. Н. ДАН СССР, 1959, т. 125, с. 1057—1060.
31. Пиотровский К. Б., Громова Г. Н. «Каучук и резина», 1964, № 11, с. 1—4.
32. Громова Г. Н., Пиотровский К. Б. В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Вып. 4. Тамбов, 1970, с. 67—77.
33. Liong-Huang Lee, Stacy C. L., Engel R. G. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 1699—1724.
34. May W. R., Bsharah L. Ind. a. Eng. Chem., Prod. Res. a. Developm., 1970, v. 9, p. 73—76.
35. Ченг-Чунг-Хен, Кун-Дзен-Ю. Gooteri Tongxun, 1965, v. 7, № 3, p. 149—159.
36. Stirey E. B. Rubb. Chem. a. Technol., 1961, v. 34, № 5, p. 1420—1421.

37. Львов Ю. А., Пиотровский К. Б., Авдеевич Т. А. «Каучук и резина», 1972, № 5, с. 18—22.
38. Пиотровский К. Б., Смирнова В. Ф., Высокомол. соед., 1973, т. Б15, с. 664—666.
39. Пиотровский К. Б., Смирнова В. Ф., Иванова Л. М. Промышленность СК, 1973, № 9, с. 8—10.
40. Пиотровский К. Б., Иванов А. П., Авдеевич Т. А. «Каучук и резина», 1973, № 10, с. 21—23.
41. Пиотровский К. Б., Львов Ю. А., Сендерская Е. Е. ЖПХ, 1973, т. 46, с. 2668—71.
42. Пиотровский К. Б., Ронина М. П., Степанова В. И. «Каучук и резина», 1974, № 4, с. 21—23.
43. Белановская Г. П., Долгопоск Б. А., Чернова Ж. Д. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 161—166.
44. Андреева А. И., Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С. «Каучук и резина», 1968, № 11, с. 9.
45. Ангерт Л. Г., Андреева А. И., Кузьминский А. С. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 380.
46. Андреева А. И., Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 2126.
47. Ангерт Л. Г., Андреева А. И., Кузьминский А. С. «Каучук и резина», 1969, № 4, с. 11.
48. Пиотровский К. Б., Громова Г. Н., Иванова Л. М. В кн.: XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям. Программа-тезисы. М., «Наука», 1973, с. 87—88.
49. Золотарева К. А., Маслова И. П., Дегюсто В. М. и др. В кн.: Вспомогательные вещества для полимерных материалов. Под ред. К. Б. Пиотровского и К. Ю. Салнис. М., «Химия», 1966, с. 178.
50. Пиотровский К. Б., Львов Ю. А. ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 122—125.
51. Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С., Михайлова Г. Н. В кн.: Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов. Воронеж, 1964, т. 145—157.
52. Долгопоск Б. А., Короткина Д. С., Парфенова Г. А. и др. В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 303—321.
53. Horne S. E., Kiehe J.-P., Shipman J.-J. e. a. Ind. a. Eng. Chem., 1956, v. 48, № 4, p. 784—791.
54. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. В кн.: Старение и стабилизация полимеров. Под ред. А. С. Кузьминского. М., «Химия», 1966, с. 168—195.
55. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Вып. 4. Тамбов, 1970, с. 111—123.
56. Пиотровский К. Б., Громова Г. Н., Скрипко Л. А. и др. Там же, с. 173—179.
57. Пиотровский К. Б., Громова Г. Н., Соколова И. Д. «Каучук и резина», 1974, № 8, с. 26—28.
58. Моисеев В. В., Ковшов Ю. С., Резова А. К. и др. Старение и стабилизация термозластопластов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 52 с.
59. Scott G., Europ. Polymer J., 1969, № 4, Suppl., p. 189—213.
60. Пиотровский К. Б. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 242—246.
61. Кирпичев В. П., Пиотровский К. Б., Якубчик А. И. «Каучук и резина», 1972, № 7, с. 20—23.
62. Cain M. E., Knigh G. L., Lewis P. M. e. a. J. Rubb. Res. Inst. Malaya, 1969, v. 22, p. 289—299.
63. Kline R. H., Miller J. P. Rubb. Chem. Technol., 1973, v. 46, № 1, p. 98—105.
64. Mayer G. E., Kavchok R. W., Naples F. I. Rubb. Chem. Technol., 1973, v. 46, № 1, p. 106—114.
65. Levy R. Rev. Gen. Caout. Plast., 1974, v. 51, № 4, p. 243—247.
66. Барбарина Т. Н., Васильев И. Н., Петров Г. Н. и др. В кн.: Результаты научно-исследовательских работ по синтезу наиболее эффективных стабилизаторов, ускорителей агентов вулканизации и порофоры, применяемые в производстве полимерных материалов. Тамбов, 1972, с. 47.

67. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М., «Химия», 1970. 216 с.
68. Кузьминский А. С., Рейтлишлер С. А., Шимастича Е. В. В кн.: Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости. Л., Госхимиздат, 1955, с. 130—139.
69. Фельдштейн Л. С., Кузьминский А. С. «Каучук и резина», 1970, № 10, с. 16—19.
70. Громова Г. Н., Пиотровский К. Б. Хим. пром., 1967, № 2, с. 17—18.
71. Spracht R. B., Hollikschead W. S., Bullard H. L. e. a. Rubb. Chem. a. Technol., 1964, v. 37, p. 210.
72. Фольдштейн Л. С., Кузьминский А. С. Промышленность СК, 1972, № 2, с. 8—11.
73. Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений химического сырья, используемого для их синтеза. Материалы IV Всесоюзной конференции. Л., «Химия», 1969, с. 245.
74. Токсикология высокомолекулярных материалов и химического сырья для их синтеза. Под ред. С. Л. Данишевского, Изд. «Химия», М.—Л., с. 342.
75. Johnson P. R. Kaut. u. Gummi, Kunst, 1974, № 5, S. 175—178.
76. McC. Cormick W. E. Rubber Chem. a. Technol., 1972, v. 45, № 3, p. 627—637.

РАЗДЕЛ **VII**

**ОСНОВНЫЕ
МОНОМЕРЫ
ДЛЯ
СИНТЕЗА
КАУЧУНОВ**

ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одной из важнейших отраслей нефтехимии, широко использующих процессы дегидрирования, является производство основных мономеров для синтетических каучуков — бутадиена и изопрена.

Возможность получения олефинов каталитическим дегидрированием парафиновых углеводородов была установлена в 1920-х гг. [1—4]. На основе окиси хрома [5—7], с применением окиси алюминия в качестве носителя [8] был разработан ряд катализаторов, отличающихся удовлетворительными активностью и избирательностью [4, с. 59]. Проектирование производства, в основном с целью получения олефинов для производства моторных топлив, было начато в США в 1930-х гг. [2, с. 66]. Во время второй мировой войны олефины для этих целей производили американские фирмы «Филлипс», «Универсал ойл Компани» и другие на алюмохромовых катализаторах в неподвижном слое и германская фирма «И. Г. Фарбениндустри» — на движущихся алюмохромовых катализаторах.

На возможность получения диеновых углеводородов дегидрированием олефинов впервые было указано в работах английских ученых [9], но интенсивные исследования в этой области начались значительно позже. В нашей стране первые исследования в этой области проводились под руководством С. В. Лебедева [10, 11], а несколько позже — А. А. Баландина [12]. Уже в ранних работах было установлено благоприятное влияние на дегидрирование олефинов снижения парциального давления за счет разбавителей и, в частности, использования водяного пара [12, 13]. Производство бутадиена дегидрированием бутена было осуществлено в промышленных масштабах в 1940-х гг. [2, с. 67].

В значительной степени развитию каталитических процессов дегидрирования способствовало изучение термодинамического равновесия основных и побочных реакций и их кинетических закономерностей [1, 2, 14].

Дегидрирование углеводородов вследствие эндотермичности процессов требует интенсивного подвода тепла. Это в значительной степени и определяет их технологическое оформление. Так, в циклических процессах применяют твердый инертный разбавитель-теплоноситель. Использование такого теплоносителя позволяет аккумулировать тепло, выделяющееся при регенерации катализатора, и затем использовать его при дегидрировании. При дегидрировании олефиновых и алкилароматических углеводородов в качестве теплоподводящего агента используют водяной пар. Поскольку катализаторы дегидрирования представляют собой пори-

стые дисперсные тела с дефектной структурой, температуры спекания их сравнительно невысоки, поэтому и температуры нагрева при эксплуатации и регенерации должны быть также небольшими. Для достижения высокой эффективности в процессах дегидрирования, кроме высоких активности и избирательности, промышленные катализаторы должны иметь достаточно высокую механическую прочность на раздавливание и истирание и обладать высокой температуроустойчивостью, часто в условиях переменной среды. Для катализаторов, требующих периодической регенерации, важно, чтобы она осуществлялась легко и быстро.

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ

Дегидрирование парафиновых углеводородов в олефиновые. В промышленности дегидрирование бутана в бутены осуществлено в реакторах периодического действия с неподвижным слоем катализатора (фирма «Филлипс» и др., США) или непрерывно в реакторах с псевдоожиженным слоем мелкозернистого катализатора (СССР, Румыния). В псевдоожиженном слое катализатора осуществлено также дегидрирование изопентана в изоамилены (СССР).

Наиболее распространенными для дегидрирования парафиновых углеводородов в олефиновые оказались алюмохромовые катализаторы [4]. По патентным данным фирмой «Филлипс» используется алюмохромовый катализатор, содержащий 20% окиси хрома. Этот катализатор готовят смешением тонкоизмельченных исходных материалов с последующим прессованием в гранулы и активацией. Более точные сведения отсутствуют. Другие катализаторы, в том числе алюмохромовые катализаторы фирмы «Гудри» серий А и С, упоминаются в книге Томаса [2, с. 72].

В отечественной промышленности нашел применение разработанный в СССР порошкообразный катализатор К-5 [15]. Он наряду с высокой активностью и избирательностью действия отличается хорошей стабильностью каталитических свойств при длительной работе в условиях высоких переменных температур, а также обладает достаточной механической прочностью на истирание. В СССР разработан промышленный способ получения порошкообразного катализатора К-5 путем распыления суспензии в газовую фазу [16, 17]. Оптимальное содержание твердой фазы (рис. 1) в суспензиях для формирования мелкозернистого катализатора рекомендуется устанавливать по пересечению касательных к нижней и верхней ветвям кривых, характеризующих прочность структуры при различном содержании твердой фазы в суспензии [4, 18]. Проведено моделирование промышленных установок большой мощности и построены номограммы для расчета агрегатов (рис. 2). Для производства порошкообразного катализатора целесообразно использовать противоточные системы, в которых предельная скорость газового потока зависит от заданного среднего размера частиц катализатора. Изучение закономерностей

формирования и разрушения порошкообразных катализаторов показало, что при работе в псевдооживленном слое важна не обычно определяемая прочность катализатора на раздавливание, а его сопротивление истиранию [19].

В табл. 1 приведены некоторые данные, характеризующие промышленные катализаторы для дегидрирования парафиновых углеводородов в олефиновые.

В СССР разработаны улучшенные катализаторы ИМ-2203 и ИМ-2205, обладающие несколько большей прочностью и активностью (на 1—3%).

Общим для алюмохромовых катализаторов является то, что в первые минуты дегидрирования они, как правило, имеют более низкую активность, чем в последующие [20, 21]. Это связано с восстановлением хрома. Отмечалось изменение валентности хрома при переходе из окислительной среды в восстановительную и наоборот и наличие избыточного кислорода в хромовых катализаторах [22—24].

При изучении процессов превращения парафиновых углеводородов в олефиновые на алюмохромовых катализаторах как в лабораторных условиях [1], так и на пилотных и крупных опытных установках непрерывного действия в псевдооживленном слое циркулирующего катализатора К-5 в контактный газ было обнаружено значительное количество кислородсодержащих соединений (H_2O , CO и CO_2). Химические анализы регенерированного катализатора подтвердили наличие в нем CrO_3 , который в реакторе

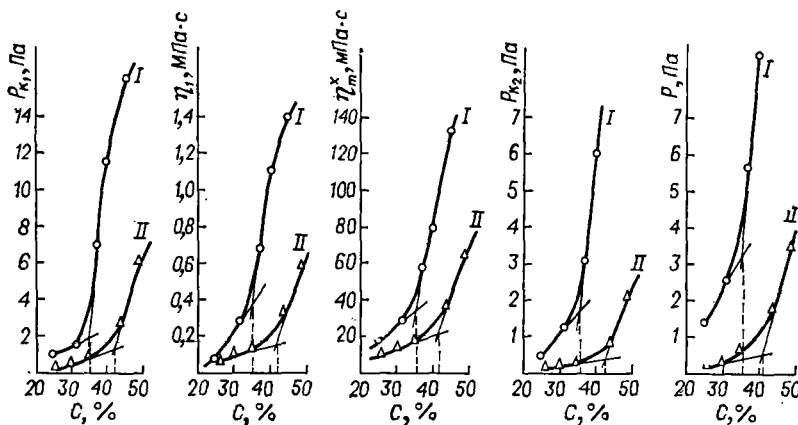


Рис. 1

Зависимость структурно-механических свойств катализаторных суспензий от содержания твердой фазы при использовании глуховского каолина [I] и черкасской гидрослюды [II]:

P — статическое напряжение сдвига; P_{K1} — условный статический предел текучести; P_{K2} — условный динамический предел текучести; η — вязкость неразрушенной структуры; η^x — вязкость разрушенной структуры; C — содержание твердой фазы.

в восстановительной среде переходит в Cr_2O_3 с образованием паров воды, CO , CO_2 . Образовавшаяся в зоне реакции вода блокирует поверхность катализатора. Обратимое отравляющее действие воды на активность хромовых и алюмохромовых катализаторов отмечается в ряде исследований [5, 20, 25]. «Окисленная» поверхность алюмохромового катализатора оказалась более чувствительной к отравляющему действию воды, чем «восстановленная». Полная дезактивация восстановленной окиси хрома парами воды наступала при покрытии 15% поверхности катализатора, а полное отравление «окисленной» окиси хрома наступало уже при экранировании 2% поверхности [26]. Адсорбция воды может быть как физической, так и химической [27, 28], причем вода может удерживаться катализатором при 500—550 °C в виде OH-групп [29]. Центрами адсорбции воды являются ненасыщенные ионы Cr^{3+} [29, 30].

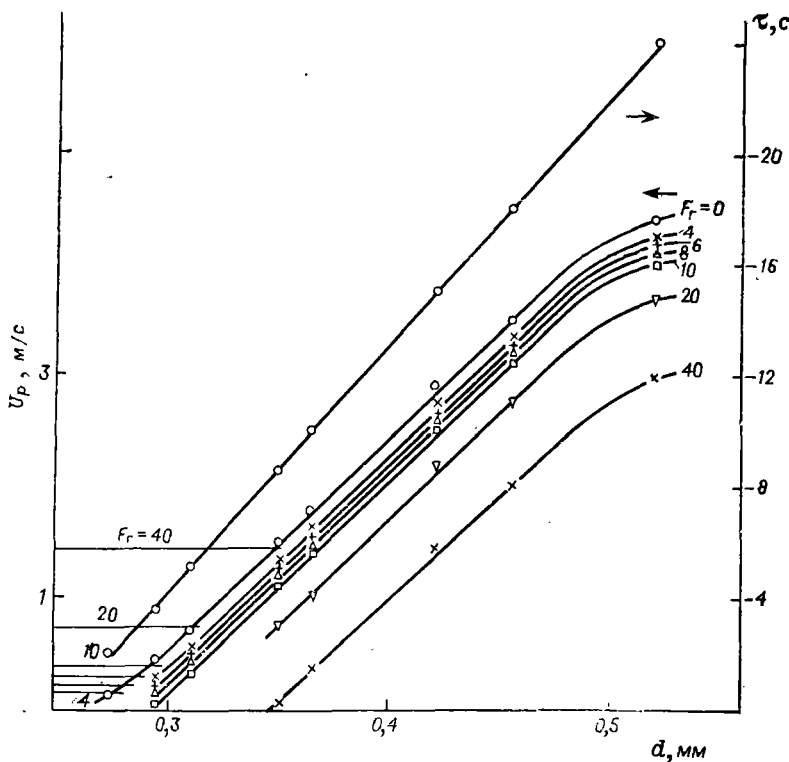


Рис. 2
 Номограмма для расчета агрегатов получения мелкозернистых материалов распылительной суши:
 U_p — скорость падения частиц; F_r — нагрузка по газу; τ — время; d — средний диаметр частиц.

Таблица 1

Характеристика промышленных катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов

Показатели	К-5 (СССР)	ИМ-2201 (СССР)	«Филлипс» (США)	«Гудри» (США)
Химический состав, % (масс.)				
Cr_2O_3	—	—	20	20
Al_2O_3	—	—	78	80
Температура, °С	570—600	560—600	(промоторы 2%) 580—600	
Объемная скорость подачи углеводородов, ч^{-1}	150—200	150—400	400	400—450
Выход бутенов, % (масс.)				
в лабораторном реакторе	38—40	39—42	—	—
в промышленном реакторе	30—32	33—35	32	36,5
		Псевдоожиженный слой	Стационарный слой	
Избирательность, % (масс.)	80—83	80—85	—	—
в лабораторном реакторе				
в промышленном реакторе	72—76	74—79	80	75

Положительное влияние на процесс дегидрирования парафиновых углеводородов оказывает предварительная восстановительно-десорбционная подготовка катализатора [31—38].

Специфичность работы алюмохромовых катализаторов видна из рис. 3. В первые минуты работы катализатора выход олефина низкий. По мере десорбции воды с поверхности выход олефина

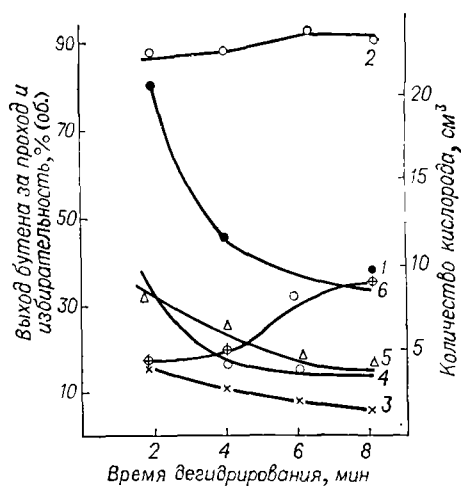


Рис. 3

Изменение выходов бутена (1), избирательности (2) и количества кислорода в CO_2 (3), CO (4), H_2O (5) и суммарного (6) в течение 8-минутного цикла.

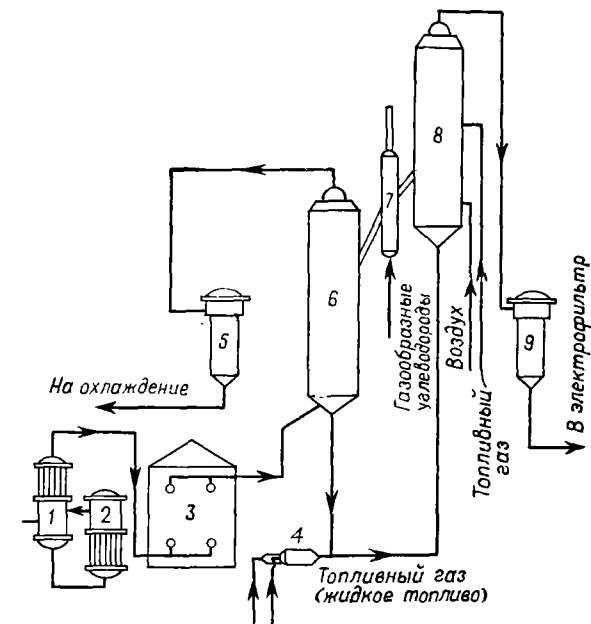
Объемная скорость подачи бутана 1000 ч^{-1} , температура 550°C .

возрастает, однако при последующем блокировании поверхности катализатора продуктами глубокого разложения углеводов («кокс») снова снижается. Максимальный выход достигается от 5—7-й до 40—45-й минуты работы. С увеличением активности катализаторов, а также при повышении температуры дегидрирования продолжительность десорбции воды сокращается и максимум выхода олефинов достигается быстрее.

Технологические схемы процессов дегидрирования различных парафинов аналогичны. В реакторе с неподвижным слоем катализатора все операции проводятся в одном аппарате и для обеспечения непрерывности работы производства устанавливают несколько реакторов. Регенерация обычно осуществляется при 600—650 °С и подаче воздуха. Использование псевдооживленного слоя мелкозернистого катализатора позволяет иметь один реактор, работающий непрерывно. В этом случае подготовленный катализатор непрерывно поступает в реактор, а отработавший выводится. Регенерация катализатора осуществляется также в псевдооживленном слое, но в отдельном аппарате — регенераторе. Подготовка катализатора включает восстановление и десорбцию воды и проводится либо в отдельном аппарате, либо в аппарате, встроенном в реактор или регенератор. Технологическая схема процесса дегидрирования парафиновых углеводов в псевдооживленном слое мелкозернистого катализатора представлена на рис. 4. В процессе эксплуатации были усовершенствованы конструкции реакторов и регенераторов [35, 36].

Рис. 4
Технологическая схема дегидрирования парафиновых углеводов во взвешенном слое мелкозернистого катализатора:

1 — перегреватель сырья;
2 — испаритель сырья;
3 — трубчатая печь;
4 — топка под давлением;
5 — котел-утилизатор на контактном газе;
6 — реактор;
7 — аппарат для подготовки катализатора;
8 — регенератор;
9 — котел-утилизатор на газах регенерации.



Дегидрирование олефиновых углеводородов в диеновые.
В промышленных масштабах дегидрирование бутенов и изоамиленов осуществлено в адиабатических реакторах на неподвижных катализаторах с разбавлением водяным паром.

На первых производствах бутадиена дегидрированием бутенов использовались преимущественно железистоокисные катализаторы [2, 4]. В зарубежной практике это были катализаторы, известные под шифрами 1707, Шелл-105, Шелл-205 и др. [2, 4], в отечественной промышленности использовали железо-хром-цинковый катализатор К-16 [4]. В 1950-х годах на ряде заводов был применен фосфатный катализатор [2, 4], выходы бутадиена при этом повысились более чем вдвое, а избирательность — до 80—85%. Последующие работы позволили создать катализаторы, отличающиеся высокой активностью, избирательностью и продолжительным сроком службы [37, 38].

В отечественной промышленности в настоящее время используют катализатор К-16У для дегидрирования бутенов и катализатор ИМ-2204 для дегидрирования бутенов и метилбутенов. Сведения о зарубежных промышленных катализаторах недостаточны. Достоверно известно лишь о применении катализаторов Доу Б фирмой «Полимер» в Канаде для дегидрирования бутенов.

Некоторые характеристики известных промышленных катализаторов дегидрирования олефиновых углеводородов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика промышленных катализаторов дегидрирования олефинов

Показатели	Шелл-205	К-16У	К-22	Доу Б	КНФ
Химический состав, % (масс.)	Fe_2O_3-70 $\text{K}_2\text{O}-27$ Cr_2O_3-3	Fe_2O_3-25 Cr_2O_3-52 $\text{ZnO}-23$ Co, Si	Fe_2O_3-70 Cr_2O_3-8 K_2CO_3- —20 K_2SiO_3- —2	$\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ Cr_2O_3-2	(Ca, Ni Cr, P)
Температура, °С	620—670	580—640	640	590—670	600—650
Объемная скорость подачи олефинов, ч ⁻¹	500	600	600	125—175	150—170
Разбавление водяным паром, моль/моль	1:8	1:11	1:10	1:20	1:20
Продолжительность дегидрирования, ч	24	4—12	Непрерывный	0,1—0,5	0,25—0,5
Продолжительность регенерации, ч	1	1	—	0,1—0,5	0,25—0,5
Выход бутадиена, % (масс.)					
в лабораторных условиях	—	—	36,0	—	60
в промышленных условиях	19—20	16—20	—	34	33—40
Избирательность, %					
в лабораторных условиях	—	—	82,0	—	90
в промышленных условиях	73—75	74—80	—	85	85

Таблица 4

Характеристика новых катализаторов дегидрирования бутенов

Показатели	КНФ	ИМ-2204	ИМ-2206	К-26
Температура дегидрирования, °С	580—620	580—620	580—650	600—640
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	150—170	150—250	100—300	600
Разбавление водяным паром, моль/моль	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 12
Продолжительность дегидрирования, мин	5—15	5—15	5—15	Непрерывный процесс
Продолжительность регенерации, мин	5—15	5—15	5—15	—
Выход бутадиена, % (масс.)				
в лабораторных условиях	52	55	55	30
в промышленных условиях	32	34	45 *	—
Избирательность, %				
в лабораторных условиях	90	90	90	80
в промышленных условиях	85	85	85	—
Срок службы, ч	5000	8000	2 года	2 года

* На полужабордской установке по производству изопрена.

В табл. 4 приведены сравнительные данные по новым катализаторам, разработанным в СССР для дегидрирования олефиновых углеводородов, которые позволяют повысить выход диенов.

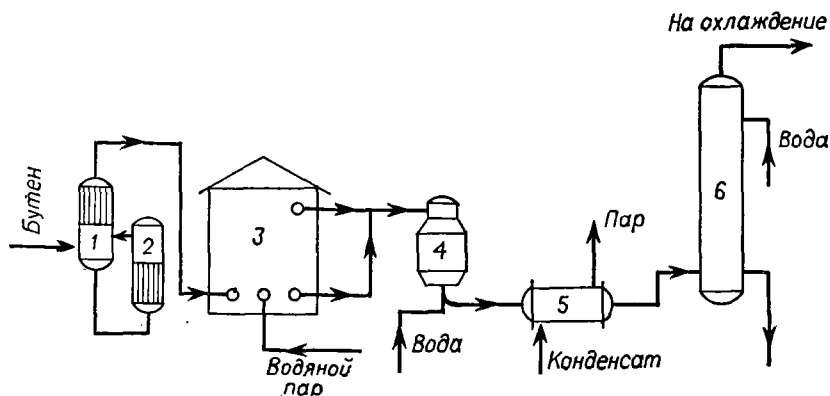


Рис. 5

Технологическая схема дегидрирования олефиновых углеводородов в диеновые в адиабатических реакторах с неподвижным катализатором:

1 — перегреватель сырья; 2 — испаритель сырья; 3 — трубчатая печь; 4 — реактор; 5 — котел-утилизатор; 6 — аппарат для охлаждения и конденсации водяного пара.

Создание новых катализаторов оказалось возможным в результате изучения закономерностей формирования и разрушения фосфатных катализаторов [37—40]. После осаждения компонентов и формования в гранулы эти катализаторы представляют собой рентгеноаморфную массу. В процессе активационной разработки происходит резкое изменение их удельной поверхности, укрупнение пор. Фазовый состав при этом практически не изменяется, и катализаторы представляют собой монофазную систему типа твердого раствора замещения. Механическая прочность даже при мягких режимах активационной разработки снижается на порядок. Использование специальных приемов позволило устранить факторы, снижающие прочность гранул, а введение добавок и новый способ приготовления обеспечили высокую активность катализатора.

Технологические схемы процессов дегидрирования олефиновых углеводородов в диеновые включают адиабатические реакторы периодического или непрерывного действия (рис. 5). Конструктивно эти реакторы аналогичны, и характер процесса определяется способностью применяемого катализатора работать без регенерации или с регенерацией. Обычно схема включает реакторы и печи для перегрева сырья и водяного пара. Важное значение в конструкции реактора имеет наличие свободных над- и подкатализаторных зон, в которых может идти глубокое разложение бутенов или метилбутенов. Необходимо, чтобы эти зоны были минимальными. Для выравнивания температур в слое катализатора при дегидрировании и регенерации короткими циклами рекомендуется использовать инертный твердый разбавитель-теплоноситель.

Таблица 5

Характеристика промышленных катализаторов и процессов одностадийного дегидрирования парафиновых углеводородов

Показатели	«Гудри» (США)	ДВ-3М (СССР)
Химический состав, %	Cr_2O_3 —18—23 Al_2O_3 —77—82	Cr_2O_3 —14—16 Al_2O_3 —84—86
Продолжительность дегидрирования, мин	6—9	5—7
Продолжительность регенерации, мин	6—9	5—7
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	650—700	650—700
Давление, кПа	16—20	16,7
Выход, % (масс.)		
бутадиена на бутан	13—14	13—14
изопрена на изопентан	—	13—14
Избирательность, % (масс.)		
по бутадиену	50—60	50—60
по изопрену	—	50—55
Расход катализатора на 1 т бутадиена, кг	1—1,5	1—1,5
Срок службы, год, не менее	1	1

Процесс одностадийного вакуумного дегидрирования бутана в бутадиен был реализован в США в начале 40-х годов и известен как процесс Гудри [2]. В последующие годы одностадийный способ получения бутадиена из бутана получил довольно широкое распространение в различных странах. Одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен в промышленности не реализовано, однако этот процесс заслуживает внимания. Исследования, проведенные в СССР в области одностадийного дегидрирования парафиновых углеводородов в диеновые под вакуумом, позволили создать катализаторы, обеспечивающие выходы и избирательность по бутадиену и изопрену, такие, как в процессе Гудри [41—43]. Характеристика катализаторов для одностадийного дегидрирования и параметры процессов приведены в табл. 5. Технологическая схема процесса дегидрирования изопентана аналогична схеме дегидрирования бутана [44].

Предложено получать бутадиен и изопрен дегидрированием бутана и изопентана в двухслойном реакторе на двух катализаторах при атмосферном давлении без промежуточного разделения продуктов реакции. По предварительной оценке предложенные катализаторы обеспечивают высокие выходы. По экономическим показателям этот процесс находится на уровне вакуумного одностадийного дегидрирования. Данные лабораторных исследований процесса при разных температурах приведены ниже:

Температура I ступени дегидрирования, °C	550	560	560	570
Объемная скорость подачи бутана, ч ⁻¹	380	380	300	300
Температура II ступени дегидрирования, °C	635	645	645	650
Объемная скорость подачи контактного газа после I ступени дегидрирования, ч ⁻¹	200	210	170	170
Разбавление водяным паром на II ступени дегидрирования, моль/моль	21	20	22	21
Конверсия бутана, % (без рецикла бутенов)	60,9	63,7	63,4	63,6
Выход C ₄ H ₆ на пропущенный бутан, % (масс.)	25,8	25,7	27,4	25,8
Выход C ₄ H ₆ +C ₄ H ₈ на разложенный бутан, % (масс.)	75,6	71,8	74,4	70,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюреев И. Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутилена. М. — Л., «Химия», 1966. 18 с.
2. Kearby K. K. Catalysis, 1955, v. 3, № 4, p. 453—491; Томас Ч. В кн.: Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., «Мир», 1973, с. 66—67.
3. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. М., Гостоптехиздат, 1960. 739 с.
4. Котельников Г. Р., Максименко А. М., Минакова В. Б., Бушин А. Н. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых и олефиновых углеводородов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969, 59 с.

5. Любарский Г. Д. «Успехи химии», 1958, т. 27, № 3, с. 316—328.
6. Деметтьева М. И., Серебрякова Е. К., Фрост А. В. «Химия твердых топлив», 1937, т. 8, 331—335.
7. Англ. пат. 478003, 1938; пат. США 2270887, 1942; 2351094, 2363187, 1944; 2379172, 1945; 2408987, 1946; 2500482, 1950.
8. Larier W. A., Vaugen I. V. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3080—3086.
9. Англ. пат. 5932, 1910; 9722, 1911; 17235, 1912.
10. Федоров Б. П., Смирнова А. И., Семенов П. А. ЖПХ, 1934, т. 7, с. 1166—1170.
11. Якубчик А. И. Синтет. каучук, 1935, т. 4, с. 60—65.
12. Бдландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К. и др. ЖПХ, 1941, т. 14, с. 435—440.
13. Пат. США 2161066, 1939; 2212034, 1940; 2265641, 1941.
14. Grosce A. V., Ipatieff V. N. Ind. Eng. Chem., 1940, v. 32, p. 268—272.
15. Монозон С. М., Лабутин А. Л., Семенов А. А. и др. Труды ВНИИСК, 1960, вып. 7, с. 3—61; Монозон С. М., Котельников Г. Р., Бушин А. Н. Труды ВНИИСК, 1965, вып. 12, с. 3—29.
16. Котельников Г. Р., Монозон С. М., Бушин А. Н. Труды ВНИИСК, 1965, вып. 12, с. 52—59.
17. Франц. пат. 1373814, 1964; англ. пат. 1022070, 1966; итал. пат. 702742, 1966; пат. США 3289732, 1966; пат. ФРГ 1250787, 1967; канад. пат. 774377, 1967.
18. Котельников Г. Р. ДАН СССР, 1969, т. 184, № 1, с. 147—150.
19. Котельников Г. Р., Шукин Е. Д., Патанов В. А. и др. Колл. ж., 1973, т. 35, № 2, с. 362—365; Шукин Е. Д., Котельников Г. Р., Мосягин Ю. П. и др. Авт. свид. СССР 355540, 1972.
20. Nachmuth K., Hanson G. H. Chem. Eng. Progr., 1948, v. 44, № 6, p. 421—423.
21. Шуйкин Н. И., Тимофеев Е. А., Добрынина Т. П. ДАН СССР, 1958, т. 121, № 3, с. 485—488.
22. Givodon J. J. Chem. Phys., 1950, v. 47, № 3, p. 304—307.
23. Weller S. W., Voltz S. E. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 20, p. 4695—4697.
24. Родэ Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М., Изд. АН СССР, 1962, 279 с.
25. Баландин А. А., Зелинский Н. Д. ДАН СССР, 1941, т. 32, с. 136—139.
26. Voltz S., Weller S. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5227—5230.
27. Казанский Б. А., Марушкин М. Н., Стерлигов О. Д. и др. ДАН СССР, 1957, т. 117, № 4, с. 619—621.
28. Рубинштейн А. М., Словецкая К. И., Бруева Т. Р. «Кинетика и катализ», 1960, т. 1, № 3, с. 455—463.
29. Рубинштейн А. М., Словецкая К. И., Бруева Т. Р. и др. «Кинетика и катализ», 1960, т. 1, № 1, с. 129—143; 1963, т. 4, № 1, 139—142.
30. Швеиц В. А., Казанский В. Б. ДАН СССР, 1966, т. 167, № 6, с. 1331—1334.
31. Бушин А. Н., Тюрчев И. Я., Михайлов Р. К. и др. Авт. свид. СССР 134693, 1959; Бюлл. изобр., 1963, № 15.
32. Стерлигов О. Д., Елисеев Н. А. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 3, с. 399—404; № 4, с. 540—546; 1965, т. 5, № 1, с. 10—16; № 6, с. 809—814; «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 4, с. 829—833.
33. Шендрик М. Н., Боресков Г. К., Кириллук Л. Б. «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, № 2, с. 313—318.
34. Ходалов Ю. С., Стерлигов О. Д., Миначев Х. М. «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 2, с. 465—469.
35. Бушин А. Н., Михайлов Р. К., Тюрчев И. Я. Авт. свид. СССР 149403, 1961; Бюлл. изобр., 1962, № 16.
36. Бушин А. Н., Михайлов Р. К., Тюрчев И. Я. Авт. свид. СССР 177855, 1961; Бюлл. изобр., 1966, № 2.
37. Котельников Г. Р., Сироткин Б. В., Блинова Л. А. и др. Промышленность СК, 1970, № 4, с. 10—14.
38. Котельников Г. Р., Шукин Е. Д., Струнникова Л. В. и др. «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 5, с. 1307—1310.

39. *Ивашина В. С., Буянов Р. А., Котельников Г. Р. и др. «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 1, с. 160—165.*
40. *Гарифзянов Г. Г., Котельников Г. Р., Пономарева А. П. и др. Авт. свид. СССР 201335, 1967; Бюлл. изобр., 1967, № 18.*
41. *Колобихин В. А., Кишинский Г. И., Большаков Д. А. и др. Авт. свид. СССР 159166, 1963; Бюлл. изобр., 1963, № 24.*
42. *Большаков Д. А., Бушин А. Н., Орехова Н. Ф. и др. В кн.: Мономеры для синтетического каучука. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967, с. 28—33.*
43. *Большаков Д. А., Бушин А. Н., Кирнос Я. Я. и др. В кн.: Исследование и разработка технологии процессов получения мономеров для СК. Ярославль, НИИМСК, 1973, с. 45—47; Григорьев В. Ф., Аронович Р. А., Большаков Д. А. и др. Там же, с. 82—92.*
44. *Большаков Д. А. Хим. пром., 1961, № 8, с. 7—12.*

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ МОНОМЕРОВ ИЗ ФРАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Пиролиз, крекинг и дегидрирование различных нефтяных фракций приводят к получению сложных смесей, содержащих практически все известные углеводороды: парафиновые, олефиновые, диеновые, ацетиленовые. Из этих смесей ректификацией легко выделяются фракции углеводородов с определенным числом углеродных атомов, в частности фракции C_4 и C_5 . Выделение более узких фракций и индивидуальных углеводородов осуществить значительно труднее, так как компоненты этих фракций имеют весьма близкие температуры кипения. Для их разделения наряду с обычной ректификацией приходится прибегать к использованию экстракции, азеотропной и экстрактивной ректификации, хемосорбции и некоторым способам, связанным с химическим превращением разделяемых компонентов.

Среди проблем разделения близкокипящих углеводородов C_4 и C_5 можно выделить несколько важнейших:

1. Разделение углеводородов, отличающихся числом π -связей в молекуле. Эта проблема возникает, в частности, при производстве 1,3-бутадиена дегидрированием *n*-бутана и *n*-бутенов, изопрена — дегидрированием изопентана и изоамиленов, изобутилена — дегидрированием изобутана. В этих процессах необходимо отделить непрореагировавшие исходные углеводороды от продуктов дегидрирования (парафины от олефинов, олефины от диенов и т. п.), а также отделить алкадиены от продуктов более глубокого дегидрирования — ацетиленовых углеводородов.

2. Разделение углеводородов, отличающихся (при равном числе π -связей) разветвленностью углеродного скелета. К ним относятся смеси изобутилена и *n*-бутенов, изоамиленов и *n*-амиленов и т. п.

3. Разделение углеводородов, отличающихся (при равном числе π -связей и одинаковой степени разветвленности) пространственной конфигурацией — *цис*- и *транс*-изомеров. К числу таких задач относится задача разделения *цис*- и *транс*-1,3-пентадиенов (пипериленов).

4. Выделение чистых олефинов (изобутилена, циклопентена и др.) и диеновых углеводородов (1,3-бутадиена, изопрена, циклопентадиена, пипериленов и др.). Эти задачи носят комплексный характер и, как правило, требуют решения тех или иных частных задач из числа перечисленных выше.

Для решения первой проблемы должны применяться различные массообменные процессы (экстрактивной и азеотропной ректификации, экстракции) с использованием в качестве разделяющих агентов полярных органических растворителей или растворов солей одновалентных меди и серебра.

Решение проблемы 2 обычно достигается путем использования различных способов химического превращения изоалкенов (изобутилена, изоамиленов) с помощью кислот или ионообменных смол (см. гл. 36). Может оказаться эффективным разделение с помощью растворов солей меди (и серебра).

Проблема 3 до последнего времени не имела эффективного решения. Последние исследования показали, что такое разделение может успешно осуществляться с помощью растворов солей меди (I) и серебра, особенно растворов меди (I) в апротонных полярных растворителях.

Проблема 4, как уже указывалось, является комплексной. Схемы выделения чистых мономеров из сложных углеводородных смесей обычно сочетают специальные способы разделения (основанные на использовании разделяющих агентов или химических превращений) с обычной ректификацией.

Подробные физико-химические исследования и разработка процессов разделения и очистки углеводородов C_4 — C_5 проводились в СССР творческими коллективами во ВНИИСК, Гипрокаучуке, НИИМСК, на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе СКИ-3. Эти исследования привели к созданию в СССР ряда крупнотоннажных промышленных установок выделения и очистки 1,3-бутадиена, изопрена, изобутилена, а также позволили выявить новые эффективные направления в развитии процессов разделения и очистки углеводородов.

РЕКТИФИКАЦИЯ БЕЗ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА

В НИИМСК проведено экспериментальное изучение около 80 бинарных систем, образованных углеводородами C_4 и C_5 , подобранных так, чтобы установить закономерности, необходимые для предсказания фазового равновесия во всех остальных системах C_4 и C_5 . Проанализированы также данные по фазовому равновесию этих систем, опубликованные в литературе [1—4].

Установлено, что отклонения от закона Рауля во всех системах, образованных углеводородами с одинаковым числом углеродных атомов n_c , являются положительными, причем зависимость коэффициентов активности компонентов γ_1 и γ_2 от состава, как правило, имеет характер близкий к симметричному. Отклонения от закона Рауля тем больше, чем больше компоненты различаются по числу π -связей n_π , α -ацетиленовых атомов водорода n_H и циклов n_c в молекуле. Определенное влияние, хотя и меньшее, чем указанные факторы, оказывает различие в пространственной структуре молекул. Для корреляции и предсказания фазового равновесия в углеводородных смесях предлагается использовать

Таблица 1

Значения $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12}$ и $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \alpha_{12}$ в бинарных смесях углеводородов C_4 при 40 °C

№ по пор.	Углеводороды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Пропин	—	3,43	2,90	2,71	2,13	4,46	3,53	3,91	2,74	3,16	3,53
2	Изобутан	0,66	—	1,22	1,27	1,59	1,48	1,63	1,77	3,35	3,00	2,63
3	Изобутилен	0,98	1,06	—	1,06	1,17	1,38	1,34	1,47	2,41	2,94	1,94
4	1-Бутен	1,04	1,05	0,97	—	1,09	1,34	1,31	1,43	2,05	1,90	1,85
5	1,3-Бутадиен	1,79	0,92	0,96	1,00	—	1,42	1,27	1,40	1,56	1,59	1,71
6	n-Бутан	1,05	1,37	1,13	1,10	0,93	—	1,10	1,22	2,19	1,91	1,76
7	транс-2-Бутен	1,28	1,30	1,23	1,20	1,12	0,95	—	1,14	1,62	1,51	1,49
8	цис-2-Бутен	1,40	1,44	1,35	1,32	1,24	1,02	1,05	—	1,42	1,49	1,34
9	Бутенин	2,53	0,78	0,83	0,94	1,13	0,58	0,72	0,71	—	1,16	1,55
10	1-Бутин	2,64	1,04	1,18	1,21	1,33	0,77	0,96	0,79	1,03	—	1,21
11	1,2-Бутадиен	2,97	1,52	1,59	1,60	1,58	1,12	1,24	1,15	0,99	1,05	—

Примечания. 1. Индекс «1» относится к компоненту с меньшей температурой кипения. 2. Выше диагонали даны значения $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12}$.

Таблица 2

Значения $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12}$ и $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \alpha_{12}$ в бинарных смесях углеводородов C_5

№ по пор.	Углеводород	1	2	3	4	5	6	7	8
1	3-Метил-1-бутен	—	1,41	1,45	1,33	1,47	1,53	2,02	1,70
2	3-Метил-1-бутин	1,01	—	1,08	1,53	1,36	1,34	1,29	1,37
3	2-Бутин	1,02	0,95	—	1,36	1,17	1,40	1,46	1,30
4	Изопентан	1,24	0,76	0,79	—	1,13	1,16	1,99	1,43
5	1-Пентен	1,20	0,96	1,07	1,00	—	1,10	1,50	1,24
6	2-Метил-1-бутен	1,33	1,05	0,96	1,05	0,96	—	1,34	1,16
7	2-Метил-1-бутен-3-ин	1,12	1,22	1,03	0,73	0,80	0,86	—	1,18
8	Изопрен	1,45	1,26	1,26	1,04	1,06	1,05	0,82	—
9	n-Пентан	1,57	0,96	1,20	1,23	1,16	1,10	0,62	0,91
10	транс-2-Пентен	1,59	1,19	1,33	1,23	1,23	1,11	0,82	1,00
11	цис-2-Пентен	1,62	1,21	1,35	1,26	1,26	1,13	0,84	1,01
12	3,3-Диметил-1-бутин	1,41	1,43	1,35	1,03	1,11	1,20	1,08	1,02
13	2-Метил-2-бутен	1,71	1,34	1,37	1,36	1,23	1,28	0,98	1,12
14	1-Пентин	1,56	1,58	1,49	1,06	1,23	1,09	1,20	1,12
15	Циклопентадиен	1,58	1,51	1,48	1,20	1,18	1,11	1,07	1,14
16	транс-1,3-Пентадиен	1,97	1,61	1,66	1,34	1,43	1,38	1,14	1,27
17	цис-1,3-Пентадиен	2,12	1,72	1,78	1,44	1,54	1,48	1,23	1,37
18	Циклопентен	2,08	1,55	1,69	1,44	1,51	1,45	1,07	1,32
19	Циклопентан	2,47	1,79	1,80	1,91	1,79	1,72	1,09	1,35
20	2-Пентин	3,13	2,66	2,78	2,20	2,37	2,19	1,89	2,12

См. примечание к табл. 1.

показатель химической активности Ω и обобщенный показатель химической активности Ω_0 , определяемые уравнением:

$$\Omega_0 = \frac{\Omega}{n_c} = \frac{n_{\pi} + n_n + \frac{1}{2} n_{\text{ц}}}{n_c}$$

Зависимость $\lg \gamma_{\text{ср}}^{\infty}$ (для асимметричных систем $\gamma_{\text{ср}} = \frac{\gamma_1^{\infty} + \gamma_2^{\infty}}{2}$) от $(\Delta\Omega_0)^2$ приближенно выражается прямой, которой соответствует уравнение:

$$\lg \gamma_{\text{ср}}^{\infty} = 0,015 + 0,35 (\Delta\Omega_0)^2 + \Delta$$

Поправка Δ составляет для смесей нормальных и изоуглеводородов $+0,007$, для смесей циклических углеводородов с нормальными и изоуглеводородами $+0,014$, для смесей углеводородов одинаковой структуры $-0,007$.

На основании результатов экспериментального исследования и расчета составлены обобщенные матрицы коэффициентов относительной летучести α (в сокращенном виде даны в табл. 1 и 2) и констант уравнений Вильсона, используемых в расчете ректификации с использованием ЭВМ. Рассмотрение значений α ,

при 40 °C

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1,79	1,83	1,86	2,16	1,96	2,39	2,32	2,14	2,30	3,14	2,36	3,12
2,18	1,68	1,72	1,48	1,72	1,63	1,72	1,83	1,96	2,20	2,66	3,02
1,56	1,44	1,47	1,50	1,63	1,65	1,68	1,68	1,81	1,93	2,56	2,78
1,38	1,40	1,43	1,74	1,48	2,17	1,87	1,90	2,04	2,05	2,18	3,20
1,28	1,23	1,26	1,45	1,41	1,60	1,67	1,56	1,67	1,72	2,04	2,58
1,25	1,27	1,30	1,24	1,37	1,67	1,62	1,50	1,61	1,65	1,96	2,60
1,98	1,53	1,56	1,23	1,49	1,36	1,51	1,62	1,74	2,01	2,78	2,68
1,26	1,16	1,18	1,20	1,19	1,33	1,33	1,33	1,43	1,50	1,97	2,19
—	1,05	1,07	1,56	1,11	1,73	1,56	1,33	1,50	1,56	1,66	2,30
0,96	—	1,02	1,17	1,15	1,29	1,35	1,26	1,35	1,39	1,65	2,09
0,98	1,02	—	1,15	1,12	1,28	1,32	1,23	1,33	1,36	1,62	2,04
0,68	0,90	0,88	—	1,06	1,10	1,18	1,22	1,31	1,50	1,82	2,06
1,05	1,00	0,98	1,02	—	1,30	1,26	1,17	1,26	1,29	1,53	2,03
0,76	1,00	0,97	1,11	0,85	—	1,06	1,11	1,19	1,36	1,65	1,87
0,69	0,95	0,93	1,03	0,86	0,93	—	1,13	1,21	1,26	1,57	1,87
1,07	1,16	1,13	1,12	1,08	1,02	1,00	—	1,09	1,16	1,43	1,66
1,15	1,24	1,22	1,21	1,16	1,09	1,07	1,05	—	1,08	1,33	1,54
1,10	1,22	1,20	1,06	1,13	0,96	1,04	0,98	0,91	—	1,26	1,63
1,46	1,45	1,42	1,22	1,35	1,11	1,17	1,14	1,06	1,12	—	1,53
1,77	1,92	1,88	1,83	1,71	1,66	1,64	1,64	1,53	1,43	1,08	—

расположенных ниже диагонали (они являются наименьшими значениями α в соответствующих бинарных системах), позволяет выявить азеотропы ($\lim \alpha_{12} \leq 1$ при $x_1 \rightarrow 1$) и трудноразделяемые пары компонентов ($\lim \alpha_{12} < 1,1$ при $x_1 \rightarrow 1$)*. Всего в системах, образованных важнейшими углеводородами C_4 и C_5 (они вошли в табл. 1 и 2), выявлено 56 азеотропов.

Наличие азеотропа *n*-бутан-*транс*-2-бутен (молярная доля *n*-бутана $x_1 = 0,68$) и почти тангенциальная азеотропия в системах *n*-бутан-*цис*-2-бутен ($\lim \alpha = 1,02$ при $x_1 \rightarrow 1$) и изобутан — 1-бутен ($\lim \alpha = 1,05$) при $x_1 \rightarrow 1$ делает невозможным разделение обычной ректификацией сложных бутан-бутиленовых смесей.

Тангенциальная азеотропия в системе 1-бутен — 1,3-бутадиен и наличие азеотропа в системе *n*-бутан — 1,3-бутадиен ($x_1 = 0,87$) исключает возможность выделения обычной ректификацией 1,3-бутадиена из сложных бутен-бутадиеновых и бутан-бутен-бутадиеновых смесей.

Почти тангенциальная азеотропия в системе изопентан — 2-метил-1-бутен ($\lim \alpha = 1,05$ при $x_1 \rightarrow 1$) затрудняет разделение ректификацией изопентан-изопентеновых смесей. Неблагоприятным для выделения концентрированного изопрена является существование его азеотропа с *n*-пентаном, тангенциального азеотропа с *транс*-2-пентеном и почти тангенциальной азеотропии систем изопентан-изопрен, изопрен — *цис*-2-пентен, 2-метил-1-бутен — изопрен и 1-пентен — изопрен.

Выделение концентрированного изопрена обычной ректификацией в принципе возможно из тех фракций C_5 , в которых практически отсутствуют *n*-пентан и *транс*-2-пентен, а содержание изопентана, *цис*-2-пентена, 2-метил-1-бутена и 1-пентена сравнительно небольшое. К таким фракциям относятся фракции C_5 , получаемые при крекинге димера пропилена и окислительном дегидрировании изопентенов в присутствии иода (содержание изопрена в них 73—75%).

Ректификация в сочетании с термической димеризацией позволяет выделить концентрированный циклопентен из продуктов гидрирования циклопентадиена. Принципиальная технологическая схема разделения продуктов гидрирования циклопентадиена, состав продуктов разделения и основные технологические параметры приводятся в литературе [46].

Чаще всего ректификация без разделяющего агента применяется для разделения узких фракций, получаемых в результате разделения продуктов термокаталитических процессов с помощью специальных разделяющих агентов, например для отделения изопрена от пиперилена, циклопентадиена и 2-бутина, для отделения 1,3-бутадиена от пропина и 1,2-бутадиена (метилаллена) и т. п.

* x_1 — молярная доля первого компонента в смеси.

Для разделения кипящих при близких температурах углеводородов с различным числом и характером π -связей методами экстрактивной ректификации и экстракции предложено большое число полярных органических веществ различных классов, содержащих кислород, серу и фосфор: кетоны, альдегиды, спирты, эфиры, амины, нитрилы, нитраты, карбонаты, лактоны, амиды карбоновых, серосодержащих и фосфорсодержащих кислот, лактамы, сульфоксиды и др. [5—7]. Однако лишь небольшая группа растворителей из общего числа предложенных в литературе отвечает необходимым требованиям, предъявляемым к экстрагентам разделения близкокипящих углеводородов C_4 и C_5 . Важнейшими из этих требований являются требования к селективности и растворяющей способности экстрагентов по отношению к разделяемым углеводородам.

Селективность экстрагента тем выше, чем более полярны его молекулы. В качестве критерия при предварительной оценке селективности экстрагентов на основании их физических свойств в чистом состоянии могут служить эффективные дипольные моменты экстрагентов [8], а также их диэлектрические постоянные и полярные параметры растворимости по Праунитцу — Ваймеру [9]. (Последние два критерия применимы лишь для апротонных

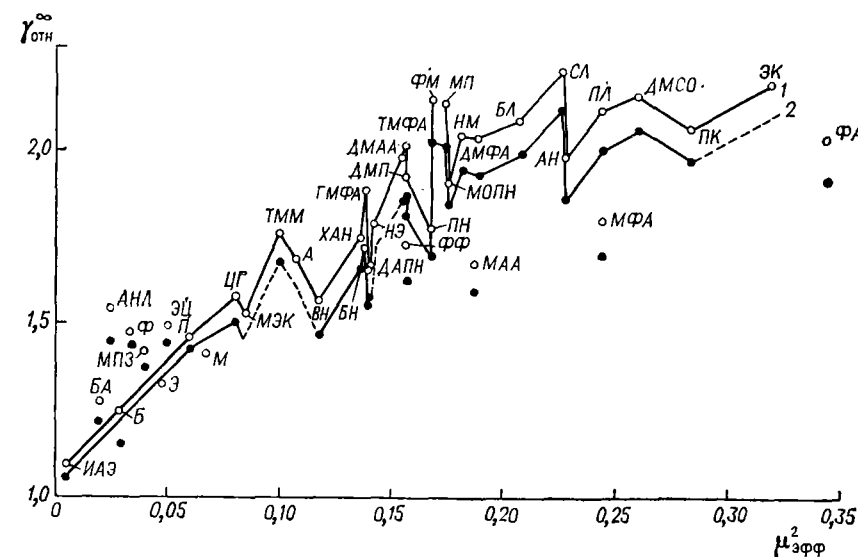


Рис. 1
Корреляция селективности при разделении смесей олефиновых и диеновых углеводородов с эффективным дипольным моментом экстрагента:
1 — цис-2-бутен — 1,3-бутадиен; 2 — метил-2-бутен — изопрен. Обозначения см. в тексте.

экстрагентов). Эффективный дипольный момент $\mu_3 = \mu/\sqrt{V}$ (где μ — дипольный момент, V — молярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$) обладает большей универсальностью и применим как для апротонных, так и для протонсодержащих растворителей. На рис. 1 показана корреляция селективности при разделении углеводов от μ_3 для ряда полярных экстрагентов: ацетонитрил (АН), пропионитрил (ПН), метоксипропионитрил (МОПН), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), *N*-метилпирролидон (МП), диметилпирролидон (ДМП), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид (ГМФА), формилморфолин (ФМ), фурфурол (ФФ), ацетон (А), бутиролактон (БЛ), бутиламин (БА), бутанол (Б), этанол (Э), 3-метилпиразол (МПЗ), фенол (Ф), анилин (АНЛ), этилцеллозольв (ЭЦ), пиридин (П), метанол (М), циклогексанон (ЦГ), метилэтилкетон (МЭК), тетраметилмочевина (ТММ), валеронитрил (ВН), хлорацетонитрил (ХАН), бутиронитрил (БН), нитроэтан (НЭ), диметиламинопропионитрил (ДАПН), тетраметилдиамид метилфосфиновой кислоты (ТМФА), *N*-метилацетамид (МАА), нитрометан (НМ), сульфолан (СЛ), *N*-метилформамид (МФА), пропиолактон (ПЛ), пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), формамид (ФА), изоамиловый эфир (ИАЭ).

Необходимое условие высокой селективности экстрагента:

$$\mu_{\text{эф}} > 0,4.$$

Экспериментальное определение коэффициента относительной летучести углеводов при бесконечном разбавлении экстрагентом α^∞ сравнительно легко и весьма точно проводится методом газо-жидкостной хроматографии, когда экстрагент используется в качестве стационарной фазы. Для этой цели может быть использована установка, описанная в работе [10].

Значения α^∞ , однако, дают лишь приближенную характеристику селективности экстрагентов. Значения α при «рабочей» концентрации экстрагента (x_s), характерной для промышленных колонн экстрактивной ректификации — обычно 65—80% (масс.), — существенно отличаются от α^∞ , причем характер зависимости α от x_s для различных экстрагентов весьма различен (например, рис. 2).

Исследование закономерности фазового равновесия в системах углеводород — полярный экстрагент позволило предложить [11] удобный метод, дающий возможность рассчитать относительные коэффициенты активности $\gamma_{ij} = \gamma_i/\gamma_j$ различных пар углеводов в присутствии полярного экстрагента (при заданном составе раствора и температуре), если известно значение $\gamma_{\text{отн}}$ одной пары углеводов с различной химической активностью Ω в данном растворе и значение γ_{ij} всех углеводов в другом растворе, содержащем полярный растворитель (не обязательно заданный), в частности если известны значения $\gamma_{\text{отн}}$ углеводов в экстрагенте при бесконечном разбавлении ($\gamma_{\text{отн}}^\infty$). Последнее весьма важно, так как значения $\gamma_{\text{отн}}^\infty$ могут быть определены методом газо-жидкостной хроматографии.

Расчет γ_{ij} по уравнению, предложенному в работе [11], использован при разработке метода расчета всех узлов технологической схемы экстрактивной ректификации и оптимизации процесса на основе минимизации суммарных затрат на разделение [12].

Фазовое равновесие жидкость — пар в системах углеводороды — экстрагент (включая также абсолютные значения коэффициентов активности компонентов) может быть описано с помощью уравнений Ренона — Прауэнтца и Вильсона. Однако при использовании в этих уравнениях констант, вычисленных только по данным исследований фазового равновесия в бинарных системах, не достигается достаточной точности расчета коэффициентов относительной летучести трудноразделимых пар углеводородов α_{ij} .

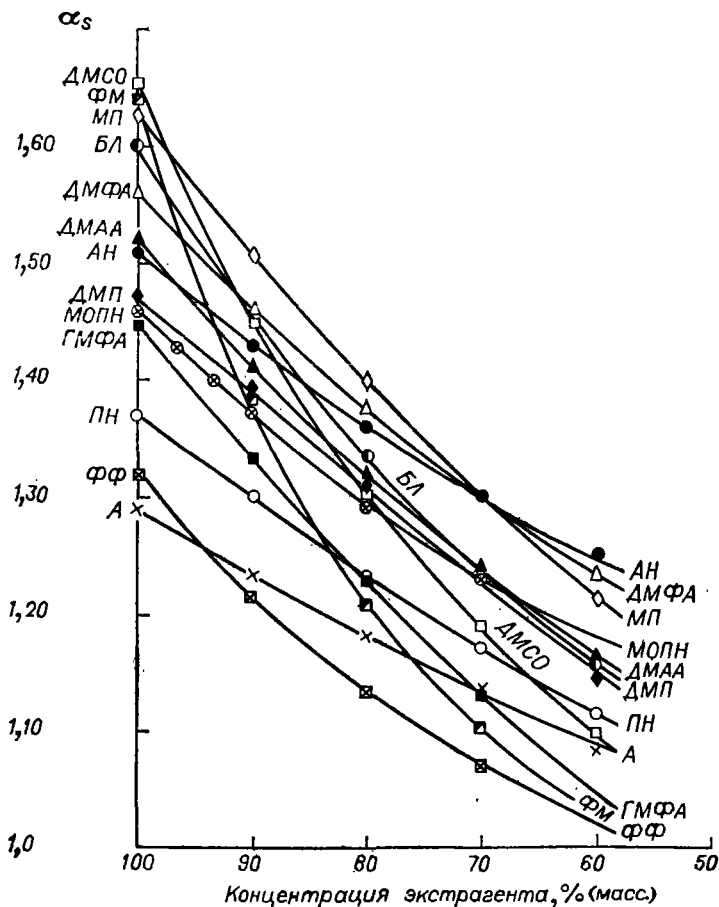


Рис. 2
Зависимость относительной летучести пары цис-2-бутен — 1,3-бутадиен от концентрации экстрагентов (при соотношении углеводородов в растворе 1:1).

Таблица 3

Коэффициенты относительной летучести углеводородов C_4 в присутствии экстрагентов при $50^\circ C$ и $x_s = 70\%$ (масс.)

Углеводороды	α_s	АН	ПН	МОПН	ДМФА	ДМАА	МП	ДМСО	ГМФА	ФФ	А
Изобутан	1,165	3,38	2,67	3,15	3,35	3,06	3,34	2,87	2,56	2,45	2,63
n-Бутан	0,85	2,42	1,91	2,09	2,40	2,18	2,38	2,08	1,81	1,75	1,87
Изобутилен	1,03	1,75	1,54	1,66	1,78	1,67	1,75	1,64	1,52	1,45	1,55
1-Бутен	1,03	1,75	1,54	1,66	1,78	1,67	1,75	1,64	1,52	1,45	1,55
транс-2-Бутен	0,83	1,43	1,30	1,40	1,46	1,38	1,46	1,38	1,28	1,18	1,25
цис-2-Бутен	0,764	1,30	1,16	1,23	1,30	1,24	1,30	1,19	1,13	1,07	1,14
1,3-Бутадиен	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Метилаллен	0,625	0,725	0,71	0,715	0,70	0,73	0,70	0,67	0,67	0,68	0,68
2-Бутин	0,378	0,33	0,35	0,324	0,33	0,34	0,35	0,32	0,35	0,34	0,35
1-Бутин	0,67	0,50	0,53	0,54	0,47	0,50	0,49	0,48	0,47	0,56	0,56
Бутенин	0,72	0,42	0,46	0,44	0,31	0,32	0,31	0,35	0,30	0,49	0,47
Аллен	2,72	2,17	2,23	2,11	2,00	2,06	2,05	1,95	2,17	2,22	2,21
Пропин	2,46	1,13	1,30	1,26	1,12	1,16	1,13	1,24	1,28	1,46	1,35

в присутствии экстрагентов. Значения констант должны быть скорректированы на основе экспериментальных значений α_{ij} хотя бы в одной точке трехкомпонентной или многокомпонентной системы углеводороды — экстрагент.

Поверочный расчет экстрактивной ректификации должен выполняться путем потарельчатого вычисления равновесных составов, констант фазового равновесия и учета теплового баланса.

Как следует из рассмотрения значений α_s углеводородов C_4 и C_5 (табл. 3, 4), экстрактивной ректификацией с полярными органическими экстрагентами могут быть успешно разделены бутан-бутеновые, бутен-бутадиеновые, бутадиен-бутиновые (бутениновые), пентан-пентеновые и пентен-пентадиеновые смеси. Экстрактивная ректификация с органическими экстрагентами является неэффективной при разделении смесей 1,3-бутадиена с пропином и 1,2-бутадиеном (метилалленом). Удаление этих примесей должно осуществляться обычной ректификацией. Схема процесса выделения чистого 1,3-бутадиена из фракций C_4 , получаемых при дегидрировании, крекинге и пиролизе, таким образом, состоит из следующих узлов (рис. 3, 4): 1) экстрактивная ректификация от бутанов и бутенов, 2) экстрактивная ректификация от α -ацетиленов C_4 , 3) ректификация от пропина, 4) ректификация от метилаллена (и других тяжелых примесей).

Разделение по указанной схеме позволяет получить 1,3-бутадиен 99%-ной концентрации, пригодный для стереорегулярной полимеризации, в котором, в частности, содержание α -ацетиленов и алленов не превышает соответственно 0,005 и 0,001% (масс.). Вполне достижима и более глубокая очистка 1,3-бутадиена. Узел экстрактивной ректификации от α -ацетиленов C_4 может быть, вообще говоря, исключен и удаление α -ацетиленов C_4 может быть

Таблица 4

Коэффициенты относительной летучести углеводородов C_5 в присутствии важнейших экстрагентов при $50^\circ C$ и $x_s = 75\%$ (масс.)

Углеводород	α_s	АН	ПН	МОПН	ДМФА	ДМАА	МП	ДМСО	ГМФА	ФМ
Изопентан	1,209	2,92	2,47	2,62	3,02	2,77	3,00	2,72	2,24	2,18
n-Пентан	0,926	2,37	2,05	2,27	2,39	2,20	2,40	2,07	1,67	1,72
Циклопентан	0,61	1,10	1,02	1,04	1,14	1,06	1,08	1,00	0,95	0,91
3-Метил-1-бутен	1,535	2,58	2,32	2,49	2,63	2,53	2,65	2,51	2,23	1,98
2-Метил-1-бутен	1,107	1,71	1,61	1,62	1,73	1,67	1,75	1,62	1,51	1,49
2-Метил-2-бутен	0,874	1,38	1,25	1,32	1,39	1,34	1,40	1,29	1,21	1,18
1-Пентен	1,136	1,89	1,71	1,78	1,90	1,82	1,88	1,73	1,65	1,59
транс-2-Пентен	0,909	1,56	1,42	1,46	1,55	1,50	1,56	1,45	1,34	1,30
цис-2-Пентен	0,913	1,49	1,37	1,35	1,54	1,47	1,53	1,41	1,32	1,27
Циклопентен	0,719	0,89	0,86	0,88	0,91	0,89	0,90	0,86	0,85	0,82
Изопрен	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
транс-1,3-Пентадиен	0,783	0,77	0,78	0,77	0,76	0,77	0,78	0,77	0,77	0,78
цис-1,3-Пентадиен	0,726	0,70	0,71	0,70	0,70	0,72	0,71	0,70	0,72	0,71
Циклопентадиен	0,811	0,62	0,66	0,63	0,62	0,63	0,62	0,62	0,67	0,68
2-Пентин	0,484	0,42	0,46	0,43	0,44	0,46	0,67	0,40	0,45	0,44
3-Метил-1-бутин	1,318	1,04	1,10	1,10	0,89	0,93	0,95	0,95	0,93	1,08
1-Пентин	0,842	0,58	0,64	0,64	0,55	0,54	0,54	0,56	0,58	0,66
2-Метил-1-бутен-3-ин	1,05	0,62	0,70	0,67	0,49	0,51	0,48	0,55	0,47	0,68
2-Бутин	1,29	0,96	1,05	0,97	0,90	0,99	0,997	1,08	0,96	1,10
3,3-Диметил-1-бутин	0,942	0,86	0,86	0,91	0,78	0,77	0,83	0,80	0,75	0,82

достигнуто путем ректификации (вместе с удалением метилаллена). Такая схема принята, например, американской фирмой «Шелл» [13, 14]. Это, однако, существенно усложняет окончательную ректификацию (требуется флегмовые числа 12—15 вместо 2—3) и значительно удорожает процесс. Именно поэтому процесс фирмы «Шелл» с АН уступает по экономическим показателям процессам японской фирмы «Джеон» (с ДМФА) [15—17], западно-германской фирмы «Бадише Анилин» (с МП) [18, 19] и американской фирмы «Юнион Карбайд» (с ДМАА) [20, 21].

Выделение и очистка изопрена также могут быть осуществлены по схемам, аналогичным схемам выделения и очистки 1,3-бутадиена. Однако задача очистки изопрена в целом значительно более сложна, чем задача очистки 1,3-бутадиена. Это связано в первую очередь с более жесткими требованиями к глубине очистки от примесей — циклопентадиена не более 1 млн^{-1} (миллионная часть), α -ацетиленов не более 2—3 млн^{-1} , карбонильных соединений не более 2—3 млн^{-1} , а также с более сложным составом фракций C_5 . Поэтому экстрактивную ректификацию иногда используют лишь для отделения пентанов и пентенов, а для тонкой очистки изопрена применяют различные химические методы в сочетании с обычной ректификацией.

В настоящее время в мировой практике используются промышленные процессы выделения 1,3-бутадиена и изопрена с

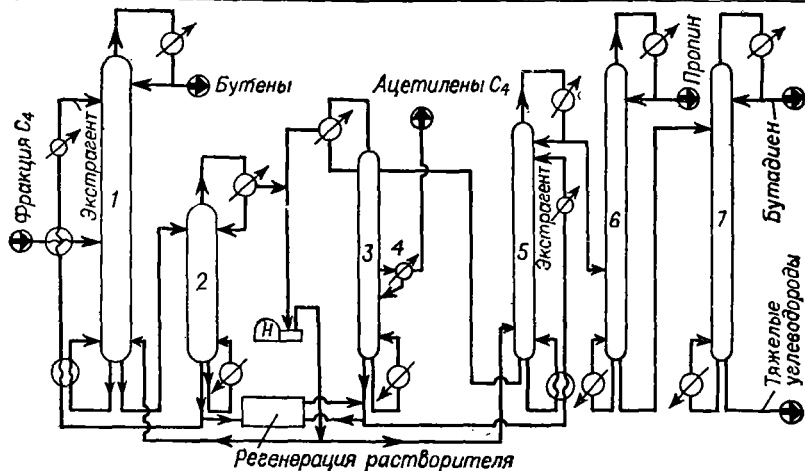


Рис. 3

Технологическая схема процесса выделения и очистки бутадиена двухступенчатой экстрактивной ректификацией с тяжелым экстрагентом (ДМФА, МП) в сочетании с обычной ректификацией:

1, 5 — колонны экстрактивной ректификации; 2, 8 — десорберы; 4 — парциальный конденсатор; 6, 7 — колонны обычной ректификации от пропина и метилаллена.

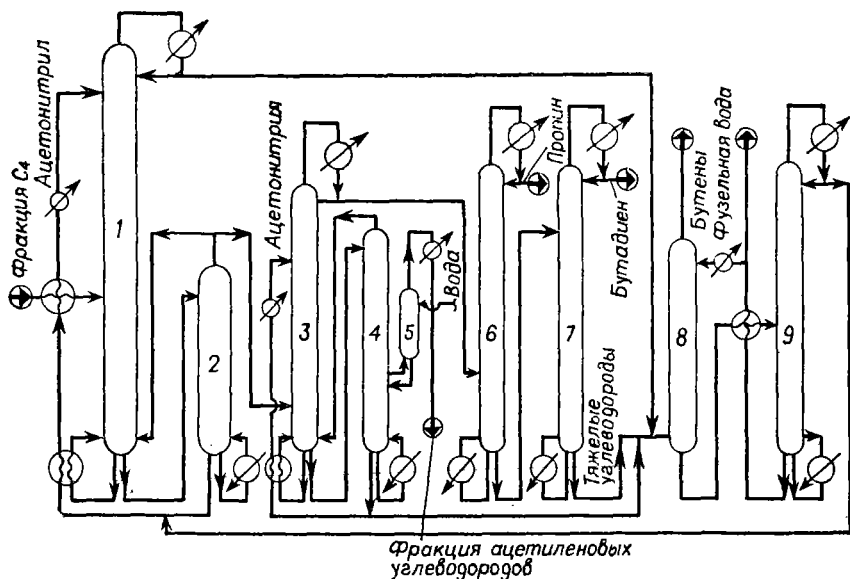


Рис. 4

Технологическая схема процесса выделения и очистки бутадиена двухступенчатой экстрактивной ректификацией с легким экстрагентом (АН) в сочетании с обычной ректификацией:

1, 3 — колонны экстрактивной ректификации; 2, 4 — десорберы; 5 — скруббер отмывки диацетиленов С4; 6, 7 — колонны обычной ректификации бутадиена; 8 — колонна отмывки бутана и бутенов; 9 — колонна концентрирования АН из промывных вод.

шестью разделяющими агентами: АН [13, 14, 22—24], ДМФА [15—17, 25—27], МП [18, 19, 28, 29], ДМАА [20, 21, 30], МОПН [31] и ФФ [32, 33]. Первые три экстрагента используются в промышленности как для выделения 1,3-бутадиена, так и для выделения изопрена, последние три — только для выделения бутадиена, хотя, несомненно, МОПН и ДМАА могут быть успешно использованы и для выделения изопрена.

НИИМСК совместно с Гипрокаучуком разработаны процессы разделения различных многокомпонентных бутан-бутеновых, бутадиеновых, пентан-пентеновых и пентен-пентадиеновых смесей, а также процессы тонкой очистки 1,3-бутадиена от α -ацетиленов экстрактивной ректификацией с тремя экстрагентами; АН, ДМФА и МП (см. рис. 3, 4). Исследован процесс тонкой очистки изопрена экстрактивной ректификацией в сочетании с обычной ректификацией.

Отечественные процессы разделения бутан-бутеновых смесей экстрактивной ректификацией с АН и выделения и очистки бутадиена экстрактивной ректификацией с АН и ДМФА внедрены в СССР в промышленном производстве бутадиена двухстадийным дегидрированием бутана.

Процессы разделения пентан-пентеновых и пентен-пентадиеновых смесей с ДМФА реализованы в промышленном масштабе при производстве изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана. Ведется проектирование и строительство новых установок разделения бутан-бутеновых, бутен-бутадиеновых смесей и очистки 1,3-бутадиена от α -ацетиленов с АН.

Технико-экономические показатели процессов выделения и очистки 1,3-бутадиена и изопрена с различными селективными экстрагентами, рассчитанные в строго сопоставимых условиях, довольно близки [6, 7, 34].

Несколько лучше показатели у процессов с наиболее селективными экстрагентами — АН, ДМФА и МП. Все указанные экстрагенты могут быть успешно использованы для экономичного выделения и очистки бутадиена и изопрена. Выбор будет зависеть от различных технологических и конъюнктурных факторов и может с течением времени меняться. Процессы с АН отличаются наибольшей технологической надежностью, наиболее полным ингибированием термополимеризации алкадиенов, отсутствием компрессоров в технологической схеме, а также наибольшей доступностью самого экстрагента. Недостатком процесса с ДМФА является малая гидролитическая стабильность экстрагента, для повышения которой в последние годы успешно применяются добавки карбонильных соединений. МП обладает наименьшей токсичностью, и применение его благоприятно для обеспечения лучших санитарно-гигиенических условий.

Для разделения углеводородов жидкость-жидкостной экстракцией могут быть использованы те же разделяющие агенты, что и для экстрактивной ректификации (обычно с добавкой воды), а также некоторые агенты с меньшей растворяющей способностью.

селективности экстрагентов при экстракционном разделении близка к селективности при экстрактивной ректификации. Поскольку достижение большого числа теоретических ступеней в экстракции труднее, чем в экстрактивной ректификации, жидкость-жидкостная экстракция не нашла самостоятельного применения для разделения углеводородов C_4 и C_5 . Использование ее выгодно лишь в сочетании с экстрактивной ректификацией, когда растворимость верхнего продукта в экстрагенте оказывается меньше, чем необходимо для поддержания оптимального режима экстрактивной ректификации. Пример такого использования жидкостной экстракции с экстрактивной ректификацией — разработанный фирмой «Бадише Анилин» (ФРГ) процесс извлечения изопрена из фракции C_5 пиролиза (в них около 30% пентанов) с помощью водного МП [18].

ХЕМОСОРБЦИЯ

Процесс хемосорбции водноаммиачным раствором ацетата одновалентной меди нашел широкое промышленное применение для выделения 1,3-бутадиена из фракций C_4 дегидрирования бутана и бутенов [35—39]. Механизм селективного действия указанного медноаммиачного хемосорбционного раствора основан на образовании комплексов неперелых углеводов с ионами Cu^+ , например:

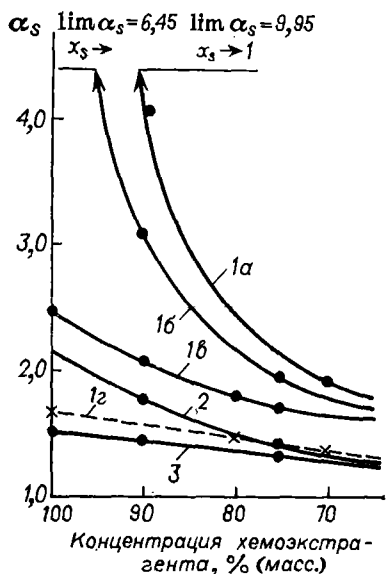
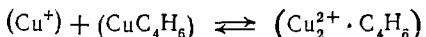
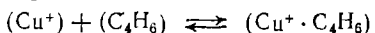


Рис. 5

Относительная летучесть углеводородных пар в присутствии хемосорбентов:

1—2-метил-2-бутен—изопрен в экстрагентах: а—23% (масс.) $Cu(CF_3COO)$ в МП; б—35% (масс.) $Cu(CF_3COO)$ в смешанном растворителе—60% (масс.) МП и 40% (масс.) МОПН; а—32% (масс.) $Cu(CF_3COO)$ в ПН; а—чистый ДМФА; 2—изобутилен—1-бутен в смешанном растворителе (см. п. 1б); 3—транс-пиперидин—цис-пиперидин в смешанном растворителе (см. п. 1б).

Поглощение углеводородов хемокстрагентом тем больше, чем более стабильные комплексы с ионами Cu^+ они образуют. Благодаря этому бутadiен поглощается значительно больше, чем бутены.

Медноаммиачные растворы обладают весьма высокой селективностью, однако процессы с ними имеют ряд существенных недостатков. Это связано прежде всего с малой емкостью этих растворов, большим уносом аммиака и необходимостью его специальной регенерации, а также необходимостью предварительной очистки разделяемых смесей от α -ацетиленов (она обычно осуществляется каталитическим гидрированием). Вследствие этого технико-экономические показатели хемосорбции являются сравнительно низкими [6, 34].

Интересное направление повышения эффективности процессов разделения — использование хемокстрагентов на основе растворов солей одновалентной меди (и теоретически серебра) в аprotонных полярных органических растворителях. Селективный эффект таких хемокстрагентов складывается из двух эффектов: самого полярного растворителя и одновалентной меди. При этом удается достичь весьма высокой селективности при хорошей растворяющей способности хемокстрагента. Селективность α_s лучших хемокстрагентов при разделении пары 2-метил-2-бутен — изопрен составляет при 50°C и концентрации хемокстрагента 75% (масс.) около 1,95 (против 1,35 для ДМФА). Емкость хемокстрагентов достигает 25—30% (масс.). Особенно резко селективность возрастает при увеличении концентрации хемокстрагента (рис. 5).

Наиболее подходящими солями для приготовления хемокстрагентов являются соли меди (I) сильных кислот — трифторуксусной, дифторуксусной, серной, тиосерной, тетрафторборной и т. д. В качестве растворителей могут служить пропионитрил (ПН), метоксипропионитрил (МОПН), гексаметилфосфортриамид (ГМФА), *N*-метилпирролидон (МП) и другие, а также их смеси. Непригодны АН и ДМФА, которые являются слишком сильными лигандами по отношению к Cu^+ и практически не вытесняются углеводородами.

Важной особенностью хемокстрагентов по сравнению с обычными органическими экстрагентами является селективность при разделении углеводородов, имеющих одинаковое число π -связей, но различную структуру: *изо*- и *нормальных* углеводородов (например, изобутилена и 1-бутена), *транс*- и *цис*-изомеров (например, *транс*- и *цис*-пипериленов) и т. п. Последнее особенно интересно, так как проблема разделения *транс*- и *цис*-пипериленов до сих пор не имела приемлемого технического решения.

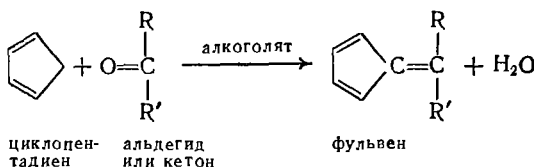
ТОНКАЯ ОЧИСТКА МОНОМЕРОВ

Наиболее трудной задачей является очистка изопрена, особенно удаление из него циклопентадиена и ацетиленов.

Основное количество циклопентадиена уходит при ректификации изопрена от пипериленов вместе с кубовыми продуктами

(пипериленами). При более четкой ректификации может быть достигнута и глубокая очистка изопрена от цикlopentadiена до 1 млн^{-1} . Важным условием ее является отсутствие в изопрене больших количеств амиленов, особенно 2-метил-2-бутена, в присутствии которых относительная летучесть пары изопрен-циклопентадиен уменьшается.

Эффективный способ химической очистки изопрена от цикlopentadiена состоит в обработке его карбонильными соединениями в присутствии алколюлятов щелочных металлов [40] по реакции:



Глубокая очистка от цикlopentadiена с помощью карбонильных соединений достигается и в присутствии спиртовых растворов щелочи [41].

В работе [42] обработку изопрена карбонильными соединениями предлагается проводить в присутствии основных катализаторов (например, гидроокисей щелочных металлов), ионообменных смол и циклогексанона. Этот способ позволяет успешно снизить концентрацию цикlopentadiена в изопрене ниже 1 млн^{-1} практически без потерь изопрена.

Было предложено также очистку изопрена от цикlopentadiена проводить путем обработки его различными диенофилами,

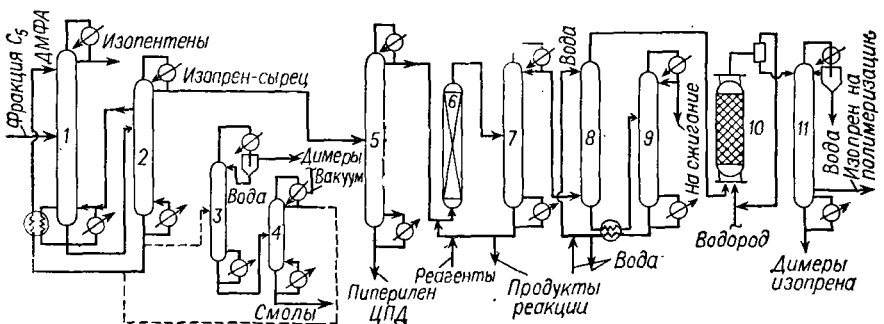
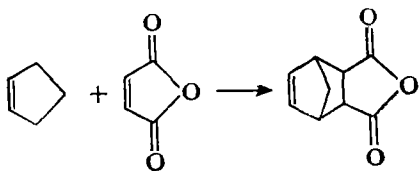


Рис. 6
Технологическая схема промышленной установки выделения и очистки изопрена, полученного двухстадийным дегидрированием изопентана:

1—колонна экстрактивной ректификации; 2—десорбер; 3—колонна регенерации ДМФА от димеров изопрена; 4—колонна регенерации ДМФА от тяжелых примесей; 5—колонна ректификации изопрена от пиперилена и цикlopentadiена; 6—реактор химической очистки изопрена от цикlopentadiена; 7—колонна отгонки; 8—колонна отмывки; 9—колонна отпарки; 10—реактор гидрирования α -ацетиленов; 11—колонна азеотропной осушки изопрена.

в частности малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой [43, 44]:



Однако реакция диолефинов с цикlopентадиеном не является единственной. В меньшей, но заметной степени проходит также реакция диолефинов с изопреном, приводящая к частичной потере изопрена. Применение диенофилов может оказаться полезным при очистке других (не диеновых) мономеров, например цикlopентена.

Для очистки от α -ацетиленов предложено несколько способов; наиболее интересными и конкурентоспособными являются три: 1) очистка ректификационными методами (с использованием обычной и экстрактивной ректификации); 2) очистка каталитическим гидрированием на селективных катализаторах («никель на кизельгуре» и т. п.); 3) обработка металлорганическими соединениями, в частности алюминийтриалкилами.

Способ каталитического гидрирования, по-видимому, технологически наиболее прост и нашел промышленное применение в СССР на установках получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана. Принципиальная схема установки, включающая выделение изопрена экстрактивной ректификацией с ДМФА, обычную ректификацию от пипериленов и цикlopентадиена, химическую очистку изопрена от цикlopентадиена с циклогексаном, отмывку и очистку от α -ацетиленов каталитическим гидрированием, приведена на рис. 6.

Способ каталитического гидрирования, однако, недостаточно селективен. При очистке до $1\text{--}2 \text{ млн}^{-1}$ α -ацетиленов около $1,5\text{--}2\%$ изопрена превращаются в изопентены. Это, с одной стороны, приводит к потере целевого продукта, а с другой — к снижению его концентрации, так как отделение изопентенов обычной ректификацией затруднительно.

Способы ректификационной очистки и очистки с помощью алюминийорганических соединений не связаны со столь значительными потерями изопрена (с алюминийалкилами изопрен химически не взаимодействует) и позволяют получить высококонцентрированный изопрен [45]. При очистке алюминийтриалкилами одновременно происходит удаление различных неуглеводородных примесей: кислород-, азот- и серосодержащих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Огородников С. К., Коган В. Б., Немцов М. С. ЖПХ, 1960, т. 33, № 7, с. 1599—1607; № 12, с. 2685—2693; 1961, т. 34, № 2, с. 323—331; № 5, с. 1096—1102.
- Кофман Л. С., Галата Л. А., Матвеева Т. Н. и др. Промышленность СК, 1966, № 2, с. 25—34; № 3, с. 6—18; 1970, № 5, с. 1—2; № 11, с. 10—13.

3. Шестакова Л. А., Матвеева Т. Н., Митрофанова В. Б. и др. Хим. пром., 1967, № 4, с. 15—18.
4. Чуриков В. В., Галата Л. А., Чурикова З. П. и др. Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 5, с. 766—775.
5. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л., «Химия», 1971. 430 с.
6. Павлов С. Ю., Бушин А. Н., Степанова В. А. и др. Процессы выделения и очистки бутадиена. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 89 с.
7. Павлов С. Ю., Короткова В. Н., Калмыкова Г. В. и др. Процессы выделения и очистки изопрена. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 77 с.
8. Павлов С. Ю., Скоринова В. В., Сироткин Л. А. и др. Промышленность СК, 1969, № 2, с. 21—24; 1970, № 7, с. 1—3; 1971, № 5, с. 1—4; 1972, № 10, с. 1—5.
9. Weimer R. F., Prausnitz J. M. Hydrocarbon Processing, 1965, v. 44, № 9, p. 237—242.
10. Павлов С. Ю., Павлова С. П., Серафимов Л. А. и др. Известия вузов. Химия и хим. технол., 1968, т. 11, № 3, с. 326—329.
11. Павлов С. Ю., Скоринова В. В., Бойкова С. Ю. Теор. основы хим. технол., 1972, т. 6, № 3, с. 474—477.
12. Павлов С. Ю., Маров Н. Н., Дукова А. И. и др. Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 3, с. 436—440.
13. Chilton C. H. Chem. Eng., 1957, v. 64, № 2, p. 146—148.
14. Evans H. D., Sarno D. H. In: Acetonitrile as an extractive distillation solvent. IYH International Petroleum Congress, 1967, p. 18.
15. Takao S. Hydrocarbon Processing, 1966, v. 45, № 11, p. 151—153.
16. Kikkawa K. Japan Chem. Quart., 1966, v. 22, № 2, p. 2.
17. Ushio S. Chem. Eng., 1972, v. 79, № 5, p. 82—83.
18. Kroeper H., Weitz H. M. Oil a. Gas. J., 1967, v. 65, № 2, p. 98—104.
19. Chem. Ind., 1970, v. 22, № 1, p. 33—34.
20. Chem. Week, 1967, v. 101, № 27, p. 16—17.
21. Coogler W. W. Hydrocarbon Processing, 1967, v. 46, № 5, p. 166—168.
22. Sfobaugh R. B. Hydrocarbon Processing, 1967, v. 46, № 7, p. 149—157.
23. Oil a. Gas J., 1967, v. 65, № 18, p. 110.
24. Chem. Eng., 1961, v. 68, № 15, p. 125—134.
25. Yoshimura T. Chem. Eng., 1966, v. 73, № 10, p. 134—136.
26. Chem. Tech., 1969, Bd. 21, № 9, S. 565—566.
27. Japan Chem. Week, 1972, v. 13, № 616, p. 3.
28. Weitz H., Wagner U., Schmidt O. Chem. Ing. Techn., 1960, Bd. 32, № 12, S. 796—801.
29. Chem. Age, 1968, v. 98, № 2551, 8/J1, p. 22.
30. Chem. Ind., 1967, Bd. 19, № 4, S. 157—161.
31. Chem. a. Eng. News, 1969, v. 47, № 40, p. 68.
32. Peters W. D., Rogers R. S. Hydrocarbon Processing, 1968, v. 47, № 11, p. 131—134.
33. Harpell I. Trans. AIChE, 1946, v. 42, № 2, 189.
34. Павлов С. Ю., Бушин А. Н., Горшков В. А. и др. Хим. пром., 1970, № 6, с. 7—10; № 11, с. 10—14; 1971, № 1, с. 18—21; № 4, с. 16—19; № 11, с. 7—12.
35. Reidel J. C. Oil a. Gas J., 1957, v. 55, № 50, p. 110—123.
36. Baumann P. Kaut. u. Gummi, 1956, Bd. 9, № 7, S. 169—174.
37. Petrol. Ref., 1957, v. 36, № 11, p. 294—297.
38. Hrnecirik F. Chem. Techn., 1962, Bd. 14, № 4, S. 207—208.
39. Simmrock K. H. Chem. Ing. Techn., 1962, Bd. 34, № 3, S. 255—257.
40. Пат. США 2982796, 1961.
41. Авт. свид. СССР 160169, 1962; Бюлл. изобр., 1964, № 3.
42. Бельг. пат. 76326, 1971.
43. Англ. пат. 897908, 1962.
44. Англ. пат. 1266669, 1972.
45. Баунова В. Г., Павлов С. Ю., Елизаров В. С. Промышленность СК, 1973, № 10, с. 3—5.
46. Павлов С. Ю., Карпачева Л. Л., Короткова В. Н. и др. В кн.: Исследование и разработка технологии процессов получения мономеров для СК. Ярославль, НИИМСК, 1973, с. 126—133; 164—169.

ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ОЛЕФИНОВЫХ И ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

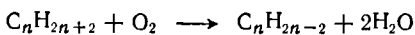
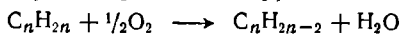
Промышленное производство бутадиена и изопрена базируется в основном на процессах каталитического дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов. В последние годы все большее значение в производстве бутадиена и изопрена приобретают процессы извлечения их из C_4 — C_5 -фракций пиролиза углеводородов нефти, обеспечивающие получение наиболее дешевых мономеров для СК.

Однако в условиях нашей страны все возрастающие потребности промышленности в бутадиене и изопрене не могут быть удовлетворены, по крайней мере в ближайшее время, за счет ресурсов C_4 — C_5 -фракций пиролиза. Поэтому производство этих мономеров еще долго будет базироваться на *n*-бутане, изопентане, а также *n*-бутенах и изоамиленах.

Отличительной особенностью реакций каталитического дегидрирования углеводородов является сравнительно низкая конверсия в условиях, при которых крекинг не является заметной реакцией. Так, в осуществленном в промышленности у нас в стране двухстадийном процессе дегидрирования бутана суммарный выход бутадиена составляет около 10% при избирательности менее 70%; в одностадийном процессе дегидрирования бутана, широко применяемом за рубежом, выход бутадиена — около 12% при избирательности процесса 50—54%.

В последние годы как в СССР, так и за рубежом проводятся интенсивные исследования, направленные на преодоление термодинамических ограничений при проведении каталитических реакций дегидрирования углеводородов, что позволило бы получать значительно более высокие выходы целевых продуктов и тем самым обеспечить резкое снижение стоимости мономеров и затрат на создание их производства. Эти работы привели к появлению нового направления в получении мономеров — окислительного дегидрирования углеводородов.

Под окислительным дегидрированием понимаются реакции, суммарно выражаемые уравнениями:



Эти реакции являются практически необратимыми, благодаря чему выходы диенов в процессах окислительного дегидрирования

могут приближаться к количественным. Кроме того, в отличие от обычных, классических процессов дегидрирования, они сопровождаются не поглощением, а выделением тепла, и использование экзотермического эффекта реакций позволяет проводить их при минимальных затратах энергетических средств. К преимуществам процесса окислительного дегидрирования следует также отнести длительность циклов без регенерации катализатора.

Широкие исследования окислительного дегидрирования углеводородов были начаты в 1960—1961 гг., о чем свидетельствует появление сравнительно большого числа патентов, посвященных выбору наиболее эффективных катализаторов процесса.

В настоящее время исследования процессов окислительного дегидрирования проводятся практически во всех странах с развитой промышленностью синтетического каучука. Наибольшее развитие эти работы получили в США (фирмы «Шелл», «Петро-Текс», «Филлипс» и др.), Англии (фирма «Дистиллерс Компани Лимитед»), Франции и Японии. Недавно фирма «Филлипс» сообщила об успешной промышленной реализации процесса окислительного дегидрирования *n*-бутенов в бутадиев.

В СССР работы по окислительному дегидрированию углеводородов впервые были начаты в НИИМСК. Существенный вклад в исследование этих процессов внесли и другие институты страны: Институт катализа СО АН СССР, Институт химической физики АН СССР, ФХИ им. Л. Я. Карпова, ВНИИолефин, ИНХП АН Аз. ССР, МИНХиГП им. И. М. Губкина, ВНИИнефтехим, ИХВС АН УССР.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наибольшие успехи достигнуты в разработке процессов окислительного дегидрирования олефиновых углеводородов.

Первые сообщения о применении кислорода в процессе дегидрирования олефиновых углеводородов появились в 1934—35 гг. [1, 2]. Влияние кислорода на каталитическое дегидрирование *n*-бутенов на алюмохромовых катализаторах подробно исследовалось Б. А. Афетовым в конце 1940-х годов [3]. Однако эти попытки улучшения показателей дегидрирования за счет добавок кислорода не дали положительных результатов. И только разработка новых эффективных катализаторов позволила подойти к промышленной реализации процессов окислительного дегидрирования.

Катализаторы. Для окислительного дегидрирования олефиновых углеводородов предложено большое число катализаторов. Каталитически активными в реакциях окисления олефинов в диеновые углеводороды оказались катализаторы на основе окислов, фосфатов, вольфраматов и молибдатов индия, олова, сурьмы, висмута, теллура, селена, мышьяка, титана и других металлов, а также на основе ферритов никеля, кобальта, марганца, магния, кальция цинка и некоторых других металлов.

Таблица 1

Характеристика катализаторов окислительного дегидрирования *n*-бутенов по данным зарубежных фирм

Катализатор	Температура, °C	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Мольное отношение компонентов	Конверсия, %	Выход бутадиена, %	Избирательность, %	Литература
Оксиды железа (90%), оксиды алюминия и хрома	480	200	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,25—2,5	71	53,2	75	[4]
Фосфат висмута	500	300	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0	58	46,5	80	[5]
Оксиды олова и сурьмы	490	900	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0	76	63	83	[6]
Оксиды молибдена и железа	440	900	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0	67	60,3	90	[7]
Фосфаты висмута и железа	350	600	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0	80	64	80	[8]
Молибдаты висмута	430	620	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0 H ₂ O : C ₄ H ₈ =4,0	86	64,5	75	[9]
Фосфат олова	450	900	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0 H ₂ O : C ₄ H ₈ =4,0	—	25	—	[10]
Фосфат алюминия	425	900	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0 H ₂ O : C ₄ H ₈ =4	—	38,6	—	[11]
Молибдат висмута, вольфрамат висмута и соединения сурьмы и олова	300—500	Время контакта 4 с	C ₄ H ₈ —10,2% воздух — 50,0% H ₂ O—39,8%	—	69	—	[12]
Ферриты магния, цинка, кобальта, никеля и их смеси	450—520	250	O ₂ : C ₄ H ₈ =0,8—1,0 H ₂ O : C ₄ H ₈ =30	78,3	72	92	[13]
Фосфат олова, промотированный висмутом или бором	530—540	200	O ₂ : C ₄ H ₈ =1,0 H ₂ O : C ₄ H ₈ =12	91	74	81,3	[14]

Характеристика некоторых каталитических систем в реакциях окислительного дегидрирования *n*-бутенов по патентным данным приведена в табл. 1.

Наиболее подробно изучены катализаторы на основе молибдатов висмута. При окислительном дегидрировании равновесной смеси *n*-бутенов выходы бутадиена достигают на этих катализаторах 70% при избирательности более 70% [15, 16]. Реакция проводится при сравнительно низких температурах (450—480 °C) и небольшом разбавлении бутенов водяным паром (4:1 ÷ 7:1 моль/моль). Процесс может осуществляться как в реакторах с неподвижным слоем катализатора [15] (трубчатых), так и в системах с псевдоожиженным слоем катализатора [16].

Наибольшей активностью и избирательностью обладают катализаторы с атомным отношением висмута к молибдену, близким

к единице [17, 18]. Окислы висмута и молибдена обладают низкой каталитической активностью. Основным продуктом превращения бутенов на окиси висмута является двуокись углерода. Окись молибдена катализирует в основном реакции окислительного дегидрирования и изомеризации *n*-бутенов. Установлено, что в условиях приготовления и использования висмут-молибденовых окисных катализаторов образуются химические соединения (молибдаты висмута различного состава), а не твердые растворы MoO_3 и Bi_2O_3 .

Висмут-молибденовые катализаторы без носителя обладают низкой механической прочностью. В качестве носителя для этих катализаторов применяется крупнопористый силикагель [19] (для осуществления процесса в неподвижном слое катализатора) или силиказоль (для процессов в псевдооживленном слое). Катализатор содержит от 20 до 50% активной массы на носителе. Благоприятное влияние на висмут-молибденовые катализаторы оказывают небольшие добавки соединений фосфора [до 1,5% (масс.) в пересчете на P_2O_5]. Практически, не изменяя активности и селективности, добавки соединений фосфора значительно повышают стабильность катализатора.

Необходимым условием длительной непрерывной работы висмут-молибденовых катализаторов является наличие кислорода в продуктах выше определенной пороговой концентрации, которая в зависимости от температуры колеблется от 1 до 3% (мол.) [20]. При работе в таких условиях катализатор в течение нескольких тысяч часов непрерывной работы без регенерации сохраняет высокую активность (табл. 2).

Снижение концентрации кислорода повышает избирательность процесса [21—23], однако катализатор постепенно теряет свою активность вследствие частичного восстановления и зауглероживания.

Таблица 2

Результаты длительного испытания фосфор-висмут-молибденового катализатора в процессе окислительного дегидрирования *n*-бутенов

Объемная скорость 40 ч^{-1} , содержание O_2 в контактном газе 2—3% (об.)

Время, ч	Температура, °C	Мольное отношение $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	Выход C_4H_6 , %	Избирательность, %	Конверсия C_4H_8 , %
160—400	460	1:1,3:6	62,9	74,8	84,0
400—600	460	1:1,3:6	63,4	76,0	83,4
600—700	460	1:1,3:6	62,4	79,0	79,0
800—900	480	1:1:4,4	62,8	76,5	82,2
900—1200	480	1:1:4,4	62,0	76,5	81,0
1200—1700	480	1:1:4,4	61,2	76,2	80,5
1700—2100	490	1:1:4,4	60,0	75,1	80,0
2100—2500	490	1:1:4,4	61,3	77,3	79,5
2500—2800	490	1:1:4,4	61,0	79,3	77,0
2800—3100	495—500	1:1:4,4	60,0	77,8	77,0

вания его поверхности [15] и требует периодической окислительной регенерации.

При исследовании влияния кислорода на окислительное дегидрирование бутенов импульсным методом [24] было найдено, что на висмут-молибденовом катализаторе даже в отсутствие кислорода в заметной степени протекает реакция окислительного дегидрирования.

Подробное исследование взаимодействия висмут-молибденового окисного катализатора с *n*-бутенами было проведено НИИМСК совместно с Институтом катализа СО АН СССР [25].

При взаимодействии *n*-бутенов с катализатором (50% активной массы на силиказоле) в условиях отсутствия газообразного кислорода в реакционной смеси реакция окислительного дегидрирования протекает с высокими выходами бутадиена и избирательностью. Выходы бутадиена превышают 75% при избирательности около 90%. Выходы карбонильных соединений, фурана и кислот при этом в 3—4 раза меньше, чем в присутствии кислорода в газовой фазе.

Водород в продуктах реакции отсутствует, что свидетельствует о протекании реакций окислительного дегидрирования. Кислород для реакции подводится из объема катализатора. При восстановлении катализатора наблюдается период постоянной скорости реакции окислительного дегидрирования. Независимо от условий проведения процесса периоду постоянной скорости реакции соответствует сьем 11—13 см³ кислорода с 1 г катализатора. Окислительная регенерация катализатора восстанавливает его активность.

Стабильность работы катализатора в качестве переносчика кислорода изучалась на укрупненной лабораторной установке

Таблица 3

Результаты испытания на стабильность висмут-молибденового катализатора в процессе окислительного дегидрирования *n*-бутенов (температура 460 °С; объемная скорость подачи C₄H₈ 50 ч⁻¹)

Количество O ₂ , снятого с 1 г катализатора, см ³	Мольное отношение C ₄ H ₈ :O ₂ :H ₂ O:N ₂	Длительность циклов, мин				Длительность испы- таний, ч	Число циклов при постоянной актив- ности катализатора	Характеристика катализатора после испытания				
		реакция	продукта	регенерация	продукта			выход C ₄ H ₆ , % (об.)	избиратель- ность по C ₄ H ₆ , % (об.)	длительность периода, мин	содержание Bi ₂ O ₃ , % (масс.)	содержание MoO ₃ , % (масс.)
—	Свежий кат- тализатор	—	—	—	—	—	—	75,6	90,0	9,0	24,5	23,5
—	1:1,7:6:8	—	—	—	—	1 300	—	74,7	95,7	9,0	23,5	21,0
1,3	1:0:6:4	1,5	1,0	2,5	1,0	355	3 400	70,1	91,2	9,0	23,7	21,3
1,6	1:1,1:6:5	12,0	—	9,0	—	1 350	3 860	70,3	95,2	9,0	24,6	21,4
1,6	1:0:6:5	2,2	1,0	3,1	1,0	1 500	12 500	70,5	92,4	9,0	23,7	21,4
2,5	1:0:6:0	2,0	2,0	6,0	2,0	330	900	51,5	96,6	8,0	21,7	16,2
10,0	1:0:6:0	10,0	1,0	12,0	1,0	310	190	44,5	95,7	7,5	20,5	17,6

с псевдооживленным слоем. Работа осуществляется циклами: реакция — продувка азотом — регенерация — продувка азотом: опыты проводились в условиях, когда во время дегидрирования с 1 г катализатора снималось 10; 2,5; 1,6 и 1,3 см³ кислорода (табл. 3). Катализатор может работать в качестве переносчика кислорода длительное время без изменения активности в условиях, обеспечивающих его неглубокое восстановление (съем кислорода менее 2 см³/г). При работе со съемом кислорода более 2 см³/г показатели процесса дегидрирования остаются постоянными лишь в течение небольшого времени, затем выход бутадиена начинает падать; катализатор постепенно разрушается, содержание активных компонентов в нем уменьшается.

Осуществление процесса окислительного дегидрирования с использованием катализатора в качестве переносчика кислорода имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с процессом в обычном его оформлении — с подачей всего необходимого количества кислорода в реактор. Процесс становится взрывобезопасным, продукты реакции не разбавляются инертным газом (азотом), резко снижается выход кислородсодержащих продуктов. Все это упрощает технологическое оформление процесса.

Состав продуктов и кинетика реакций. Побочными продуктами окислительного дегидрирования бутенов являются окись и двуокись углерода, фуран, формальдегид, ацетальдегид, акролеин,

Таблица 4

Состав продуктов реакций окислительного дегидрирования смеси *n*-бутенов, 1-бутена и окисления бутадиена на фосфор-висмут-молибденовом катализаторе (мольное отношение углеводород : O₂ : H₂O = 1 : 1,5 : 5)

Температура, °С	W/F, г·ч/моль	Конверсия углеводорода, %	Выход продуктов в расчете на прореагировавший углеводород, %							
			C ₄ H ₆	CO ₂	фуран	формальдегид	ацетальдегид	непредельные альдегиды	малеиновая кислота	муравьиная + уксусная кислоты
Смесь <i>n</i> -бутенов										
410	28	65,0	69,1	16,5	3,7	2,0	3,4	1,4	0,8	3,1
470	4,7	49,0	83,7	5,3	3,0	0,8	2,2	3,2	0,6	1,2
470	30	93,5	63,5	21,8	6,5	1,8	2,2	2,7	0,2	1,3
1-Бутен										
470	4,6	69,0	86,2	4,1	3,6	1,0	1,4	1,9	0,4	1,4
470	18,2	93,7	67,7	16,9	7,5	1,0	1,5	4,1	0,1	1,2
1,3-Бутадиен										
410	30,9	21,1	—	51,0	18,5	3,0	2,2	13,3	12,0	—
470	4,6	13,0	—	36,0	30,9	4,5	3,0	15,3	3,0	7,2
470	28	41,5	—	60,7	20,9	2,0	3,6	9,4	0,7	2,9

пропановый альдегид, малеиновая кислота, низшие кислоты. Состав продуктов реакций окислительного дегидрирования смеси *n*-бутенов, 1-бутена и окисления бутадиена на окисном висмут-молибденовом катализаторе приведен в табл. 4 [21].

C₄-фракции окислительного дегидрирования бутенов отличаются низким содержанием ацетиленовых и алленовых соединений, отрицательно влияющих на полимеризацию бутадиена [26]. Выделение из них бутадиена может осуществляться любым известным методом без предварительной очистки фракции от ацетиленовых соединений. Очистка выделенного бутадиена от ацетиленовых и алленовых примесей, в соответствии с требованиями стереоспецифической полимеризации, может быть легко достигнута как обычной, так и экстрактивной ректификацией.

Ниже приведен состав (в %) сырья и бутен-бутадиеновой фракции окислительного дегидрирования бутенов, полученной на полупромышленной установке (температура 470—480 °C; объемная скорость подачи *n*-C₄H₈ 75 ч⁻¹):

	Сырье	Бутен-бутадиеновая фракция		Сырье	Бутен-бутадиеновая фракция
Легколетучие компоненты	0,16	0,05	Кислородсодержащие соединения	—	0,05
Изобутан	0,54	0,22	Аллен	0,002	0,008
Бутан	7,3	3,46	Метиаллен	0,003	—
Бутены	81,2	22,2	Пропин	0,002	0,003
Изобутилен	8,9	—	1-Бутин	0,003	—
Бутадиен	1,85	68,91	Бутенин	0,005	0,013
Углеводороды C ₅	—	0,05	2-Бутин	0,015	0,002
			Циклопентадиен	0,020	0,034

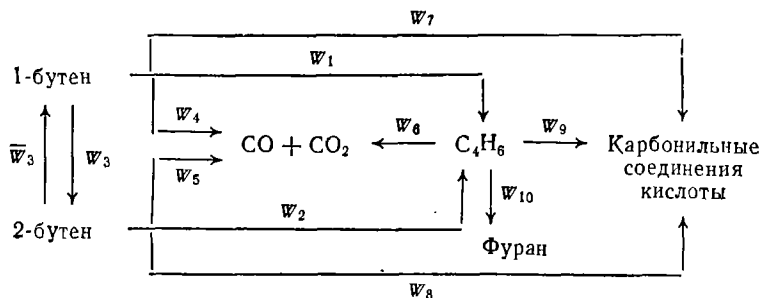
Кинетика реакций окислительного дегидрирования бутенов изучена проточно-циркуляционным методом [16, 20, 27]. Скорости суммарного превращения бутенов и глубокого окисления бутенов и бутадиена пропорциональны парциальным давлениям исходных углеводородов и не зависят от парциального давления кислорода при его концентрациях выше 3% (мол.). При концентрациях выше 10% (мол.) водяной пар не оказывает влияния на скорость процесса. Положение двойной связи в молекуле бутена оказывает существенное влияние на скорость окислительного дегидрирования. По реакционной способности изомеры *n*-бутенов располагаются в ряд:

1-бутен $\gg$ *цис*-2-бутен > *транс*-2-бутен

Скорость образования бутадиена из 1-бутена примерно на порядок выше скорости образования бутадиена из 2-бутенов.

При малых парциальных давлениях бутенов скорость реакции окислительного дегидрирования описывается уравнением первого порядка по концентрации бутенов.

Ниже приводится кинетическая модель окислительного дегидрирования бутенов на висмут-молибденовом катализаторе на силиказоле, описывающая скорость химических превращений как в присутствии, так и в отсутствие кислорода в реакционной смеси [16]:



$$W_{1\text{-бутен}} = - \frac{K_1 P_1 + K_3 \left(P_1 - \frac{1}{K_p} P_2 \right) + K_7 P_1}{Q_1} - \frac{\left[K'_1 P_1 + K'_3 \left(P_1 - \frac{1}{K_p} P_2 \right) + K'_7 P_1 \right] P_4}{Q_2} - P_1 (K_4 + K'_4 P_4)$$

$$W_{2\text{-бутен}} = - \frac{K_2 P_2 - K_3 \left(P_1 - \frac{1}{K_p} P_2 \right) + K_8 P_2}{Q_1} - \frac{\left[K'_2 P_2 - K'_3 \left(P_1 - \frac{1}{K_p} P_2 \right) + K'_8 P_2 \right] P_4}{Q_2} - P_2 (K_5 + K'_5 P_4)$$

$$W_{C_4H_6} = \frac{K_1 P_1 + K_2 P_2 - (K_9 + K_{10}) P_3}{Q_1} + \frac{\left[K'_1 P_1 + K'_2 P_2 - (K'_9 + K'_{10}) P_3 \right] P_4}{Q_2} - P_3 (K_6 + K'_6 P_4)$$

$$W_{CO+CO_2} = (P_1 + P_2) (K_5 + K'_5 P_4) + P_3 (K_6 + K'_6 P_4)$$

$$W_{K+K} = \frac{K_8 (P_1 + P_2) + K_9 P_3}{Q_1} + \frac{\left[K'_8 (P_1 + P_2) + K'_9 P_3 \right] P_4}{Q_2}$$

$$Q_1 = 1 + a(P_1 + P_2) + bP_3^2; \quad Q_2 = 1 + cP_4$$

где $W_{1\text{-бутен}}$, $W_{2\text{-бутен}}$ — скорости суммарного превращения 1-бутена и 2-бутена; $W_{C_4H_6}$ — скорость образования бутадиена; W_{CO+CO_2} — скорость образования продуктов полного сгорания бутенов и бутадиена; W_{K+K} — скорости превращения бутадиена в продукты глубокого окисления, кислоты и карбонильные соединения, P_1 , P_2 , P_3 , P_4 — парциальные давления 1-бутена, 2-бутена, бутадиена, кислорода; $K_p \rightarrow$ константа равновесия реакции изомеризации 1-бутена в 2-бутен; a , b , c — коэффициенты; индексы кон-

стант скоростей соответствуют индексам скоростей реакций реакции на схеме.

Зависимость констант скоростей и коэффициентов от температуры выражается уравнением:

$$\lg K_i = -\frac{E_{ai}}{19,1517} + \lg A_i$$

Значения кажущихся энергий активации E_{ai} и логарифмов предэкспоненциальных множителей $\lg A_i$ приведены в табл. 5.

Математическое моделирование и опытная проверка процесса окислительного дегидрирования бутенов на висмут-молибденовых катализаторах проведены НИИМСК совместно с Институтом катализа СО АН СССР и явились одним из первых примеров успешного применения метода математического моделирования для разработки сложных химических процессов.

Математическое моделирование процесса в псевдооживленном слое проведено с использованием двухфазной модели [16]. Расчет показал, что при применении в реакторе специальных внутренних устройств, разбивающих пузыри и увеличивающих коэффициент межфазного обмена, показатели процесса дегидрирования в псевдооживленном слое не уступают показателям процесса в трубчатом реакторе, приближающемся к реакторам идеального вытеснения.

Опытная проверка процесса проведена на установке, представляющей собой систему реактор-регенератор (модель 2), диаметр аппаратов 0,3 м, высота реакционной зоны реактора 6 м,

Таблица 5

Значения E_{ai} и $\lg A_i$

Константа скорости реакций	E_{ai} , кДж/моль	$\lg A_i$	Константа скорости реакций	E_{ai} , кДж/моль	$\lg A_i$
K_1	108,8	7,37	K'_1	55,7	5,85
K_2	149,9	9,30	K'_2	136,5	10,62
K_3	20,1	1,14	K'_3	32,7	7,73
$K_4=K_5$	141,7	6,97	$K'_4=K'_5$	97,6	6,50
K_6	130,3	6,29	K'_6	134,0	8,97
$K_7=K_8$	73,3	2,36	$K'_7=K'_8$	99,2	7,05
K_9	102,7	4,19	K'_9	111,0	7,05
K_{10}	149,9	7,72	K'_{10}	64,9	4,40
a	-28,05	-0,89	c	-69,1	-3,0
a	-252,8	-15,33	K_p	-10,9	-0,38

Таблица 6

Сопоставление результатов опытной проверки и математического моделирования процесса окислительного дегидрирования *n*-бутонов в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора ($\beta = 1,2 \text{ с}^{-1}$)

Температура, °C	Мольное отношение $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	Объемная скорость подачи C_4H_{10} , ч ⁻¹	Высота поглощенного слоя, м	Экспериментальные данные			Расчетные данные		
				выход C_4H_6 , % (об.)	избирательность, % (об.)	конверсия C_4H_{10} , %	выход C_4H_6 , % (об.)	избирательность, % (об.)	Конверсия C_4H_{10} , %
440	1:1,5:8	110	0,5	36,4	73,2	50,0	41,0	74,0	55,5
460	1:1,5:8	55	1,0	57,0	69,0	82,8	55,6	66,0	84,0
480	1:1,5:8	55	1,0	63,4	73,6	86,0	65,0	63,0	85,8
480	1:1,5:8	37	1,5	52,5	55,9	94,0	57,5	61,0	94,3
480	1:1,0:7	30	2,0	59,2	71,9	82,4	67,3	73,0	92,2
460	1:0,5:7	37	2,0	67,3	80,1	84,0	71,5	86,1	89,5
480	1:0:7	50	2,0	70,0	81,1	86,4	74,0	80,0	92,6

регенератора 4 м. Использовался промышленный микросферический катализатор синтеза НАК (50% активной массы на силиказоле). Работа проведена в 2 этапа для следующих вариантов оформления процесса: 1) без циркуляции катализатора, с подачей всего необходимого для реакций кислорода в реактор; 2) с циркуляцией катализатора и использованием последнего в качестве переносчика кислорода.

На первом этапе исследований было уточнено значение коэффициента межфазного обмена β , который оказался равным для организованного слоя $1,2 \text{ с}^{-1}$.

Сопоставление результатов опытной проверки и математического моделирования процесса окислительного дегидрирования *n*-бутонов в реакторе с псевдооживленным слоем приведены в табл. 6.

При опытной проверке процесса в трубчатом реакторе при 480°C и мольном отношении $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1, 5:8$ выход C_4H_6 составлял 65,7% при избирательности 75,2% (об.) [15]. Как видно из табл. 6, при аналогичных условиях в реакторе с псевдооживленным слоем достигаются практически такие же, а в условиях использования катализатора в качестве переносчика кислорода — более высокие показатели процесса.

Технологическая схема процесса окислительного дегидрирования олефиновых углеводородов включает следующие основные стадии: приготовление катализатора, подготовка сырья, контактирование сырья с кислородом на катализаторе, охлаждение контактного газа и конденсация водяного пара, выделение C_4 -фракции, выделение и очистка бутадиена.

Определенные трудности при разработке технологии встретились на стадии контактирования (отвод тепла реакции) и на

В НИИМСК на полупромышленной установке осуществлен процесс дегидрирования бутенов на катализаторе КНФ в присутствии небольших добавок кислорода [31]. Добавки 5—10% (об.) кислорода к бутенам при дегидрировании на катализаторе КНФ приводят к увеличению выхода бутадиена на 5—8% при незначительном снижении селективности процесса. Эффект достигается за счет приближения условий осуществления реакции в верхней части слоя катализатора к изотермическим. Внедрение этого процесса на действующих промышленных установках позволяет при минимальных затратах на реконструкцию реакторного узла значительно увеличить производительность по бутадиену. Технико-экономический расчет показывает, что себестоимость 1 т бутадиена от применения добавки 10% (об.) кислорода к бутенам снижается на 5—10%.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

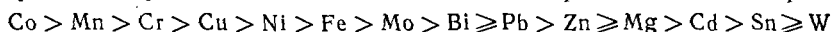
Осуществление реакции окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов сопряжено с большими трудностями по сравнению с окислительным дегидрированием олефинов — требуются более высокие температуры, процесс протекает с меньшей избирательностью.

Первое упоминание об осуществлении окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов в газовой фазе без катализатора относится к концу 30-х годов [32]. С тех пор опубликовано около 60 зарубежных патентов, относящихся к окислительному дегидрированию парафиновых углеводородов.

Из катализаторов, предложенных в иностранных патентах, наибольший интерес представляют молибдаты или фосформолибдаты щелочных металлов [34]. Атомное отношение компонентов в этих катализаторах $\text{Li}:\text{Mo} = 1,87 \div 2,82$, $\text{Na}:\text{Mo} = 0,58 \div 1,275$. Процесс осуществляется в двух вариантах: в неподвижном слое и в восходящем потоке мелкозернистого катализатора. В табл. 7 приведены результаты, достигнутые в восходящем потоке катализатора. В неподвижном слое при выходе бутадиена 17,2% избирательность составляет всего лишь 41%. Выход бутадиена на всех других предложенных иностранными фирмами катализаторах не превышает 10%.

В СССР систематические исследования по разработке процесса одностадийного окислительного дегидрирования проводятся НИИМСК и Институтом катализа СО АН СССР.

Изучена активность 14 индивидуальных окислов в реакциях окисления *n*-бутана и *n*-бутенов [40, 41, 42]. По каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутены и бутадиен исследованные окислы располагаются в ряд



по избирательности в реакции окислительного дегидрирования бутана

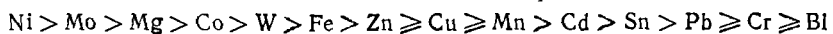


Таблица 7

Характеристика процесса окислительного дегидрирования *n*-бутана по данным зарубежных фирм

Катализатор	Температура, °C	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ , или время контакта, с	Мольное отношение компонентов	Конверсия	Выход бутадиена, %	Избирательность по бутадиену, %	Избирательность по C ₄ H ₆ +C ₄ H ₈ , %	Литература
Активированный уголь	500—525	4500 ч ⁻¹	C ₄ H ₁₀ :H ₂ O=1,16 C ₄ H ₁₀ :O ₂ =4,5 C ₄ H ₁₀ :CO ₂ =2,9	19,5	—	—	68,9	[33]
Молибдаты или фосфор-молибдаты Na или Li	400—650	0,5—4с	O ₂ :C ₄ H ₁₀ =0,65÷1 H ₂ O:C ₄ H ₁₀ =4	28	17,2	62	—	[34]
Кальций-никель-фосфатный катализатор	622	0,75 с	O ₂ :C ₄ H ₁₀ =0,1 H ₂ O:C ₄ H ₁₀ =18,3	11,7	8	68	—	[35]
Пятиокись ванадия с окислами Sb, Co, Cr, U, Pb, Bi, Zn, Mg, W	554	4 с	O ₂ :C ₄ H ₁₀ =1 H ₂ O:C ₄ H ₁₀ =4	—	2,5 (выход C ₄ H ₈ 12,3%)	—	—	[36]
Фосфат алюминия, промотированный окислами ванадия и молибдена	420—660	0,2—10 с	C ₄ H ₁₀ :O ₂ =1÷1,5	34,6	5,95	17,2	—	[37]
Молибдаты свинца в смеси с вольфраматами алюминия и (или) кобальта	590	33 ч ⁻¹	O ₂ :C ₄ H ₁₀ =1	25,9	10,6	41,0	70	[38]
Молибдаты кобальта	500	7200 ч ⁻¹	O ₂ :C ₄ H ₁₀ =0,25	11,6	3,72	32	—	[39]

по избирательности в реакции окислительного дегидрирования бутенов

$\text{Fe} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Mg} > \text{Sn} > \text{Cd} > \text{Bi} > \text{Zn} > \text{Pb} \geq \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr}$

Индивидуальные окислы не являются эффективными катализаторами одностадийного окислительного дегидрирования бутана в бутадиев. На наиболее избирательном катализаторе из них — NiO — выход бутадиев не превышает 10%. Наиболее эффективными оказались сложные окисные катализаторы: никель-молибденовый [43] и магний-молибденовый [44]. Соотношение компонентов в катализаторах может меняться в широких пределах. Найден ряд промоторов, в том числе окислы металлов IV периода, а также редкоземельных элементов, позволяющих существенно увеличить активность катализаторов.

Процесс осуществляется при атмосферном или повышенном давлении. Объемная скорость подачи сырья 20—200 ч⁻¹. В качестве источника кислорода используется воздух, мольное отношение бутана к кислороду 0,5—2. Сырье разбавляется водяным паром в соотношении от 1:5 до 1:15. Температура процесса 550—650 °C.

На лучших образцах катализаторов выход бутадиев 30—40% при избирательности выше 50%.

Технологическая схема процесса одностадийного окислительного дегидрирования бутана аналогична схеме окислительного дегидрирования бутенов.

В настоящее время процесс отработан на модельных и опытных установках; планируется пуск крупной опытно-промышленной установки производства бутадиев этим способом.

Высокие выходы целевых продуктов при минимальных энергетических затратах обеспечивают высокую экономическую эффективность процессов окислительного дегидрирования углеводородов. Техничко-экономические расчеты, выполненные Гипрокаучуком [45], показывают, что замена на второй стадии двухстадийного процесса дегидрирования бутана (дегидрирование бутенов на катализаторе КНФ) окислительным дегидрированием на висмутмолибденовых катализаторах приводит к снижению себестоимости бутадиев на 25%.

В соответствии с предварительным технико-экономическим расчетом [42] себестоимость бутадиев, полученного одностадийным окислительным дегидрированием бутана, примерно в 2 раза ниже, чем бутадиев, получаемого двухстадийным дегидрированием бутана, и на 15% ниже, чем бутадиев, получаемого одностадийным дегидрированием под вакуумом (процесс Гудри). По удельному расходу энергии окислительный процесс в два с лишним раза эффективнее процесса Гудри.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров Б. П., Смирнова А. И., Семенов П. А. ЖПХ, 1934, т. 7, № 7, с. 1166—1170.
2. Sinas H. I., Prater A. N., Marie N. R. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 723.
3. Аферов Б. А. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ, 1950.

4. Пат. США 3050572.
5. Пат. США 2991321.
6. Бельг. пат. 614404.
7. Франц. пат. 1318065.
8. Пат. США 3110746.
9. Пат. США 2991320.
10. Бельг. пат. 617683.
11. Англ. пат. 922782.
12. Англ. пат. 935600.
13. Пат. США 3303238.
14. Пат. США 3501547.
15. Цайлингольд А. Л., Туров В. С., Баснер М. Е. и др. В кн.: Окислительное дегидрирование углеводородов. Баку, 1970, с. 63.
16. Цайлингольд А. Л., Баснер М. Е., Комаровский Н. А. и др. В кн.: Исследование и разработка технологии процессов получения мономеров для СК. Ярославль, НИИМСК, 1973, с. 66—73; Комаровский Н. А. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, СО АН СССР, 1972.
17. Колобихин В. А., Емельянова Е. Н. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 6, с. 829.
18. Мальян А. Н. Автореф. канд. дисс. М., НИФХИ, 1969.
19. Колобихин В. А., Соболев В. М., Емельянова Е. Н. и др. В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1964, с. 237.
20. Цайлингольд А. Л., Тюрлев И. Я., Пилипенко Ф. С. и др. Хим. пром., 1965, № 9, с. 7—11.
21. Цайлингольд А. Л., Пилипенко Ф. С., Степанов Г. А. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, № 3, с. 367—372.
22. Серебряков Б. Р., Хитеева Д. М., Далин М. А. Хим. пром., 1968, № 11, с. 816.
23. Мальян А. Н., Бакиш Ю. Н., Гельбштейн А. И. Промышленность СК, 1968, № 3, с. 4; «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1266—1271.
24. Зимин Р. А., Рогинский С. З., Яновский М. И. «Нефтехимия», 1966, т. 6, № 3, с. 374—378.
25. Цайлингольд А. Л., Комаровский Н. А., Чехов Е. Е. и др. «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 6, с. 1181—1188.
26. Павлов С. Ю., Цайлингольд А. Л., Степанова В. А. и др. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 4, с. 501—503.
27. Цайлингольд А. Л., Тюрлев И. Я., Пилипенко Ф. С. и др. Хим. пром., 1966, № 10, с. 731—735.
28. Husen P. C., Deel K. R., Peters W. D. Oil a. Gas J., 1971, v. 69, № 31, p. 60.
29. Алиев Ф. В., Тер-Саркисов Б. Г., Алиев В. С. В кн.: Окислительное дегидрирование углеводородов. Баку, 1970, с. 43.
30. Буянов Р. А., Андрушкевич М. М. и др. «Нефтехимия», 1967, т. 7, № 4, с. 530—536.
31. Шишкин А. Н., Кирнос Я. Я., Лаврова В. П. и др. В кн.: Исследование и разработка технологий процессов получения мономеров для СК. Ярославль, НИИМСК, 1973, с. 36—44.
32. Пат. США 1808168.
33. Пат. США 3113984.
34. Пат. США 3119111.
35. Канад. пат. 729248; пат. США 3315006.
36. Англ. пат. 946583.
37. Пат. США 3320331.
38. Пат. США 3446869.
39. Франц. пат. 1590081.
40. Левин В. А., Вернова Т. П., Туктарова Л. С. и др. В кн.: Окислительное дегидрирование углеводородов. Баку, 1970, с. 53.
41. Левин В. А., Вернова Т. П., Цайлингольд А. Л. «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 2, с. 504—506.
42. Степанов Г. А., Цайлингольд А. Л., Пилипенко Ф. С. и др. В кн.: Исследование и разработка технологий процессов получения мономеров для СК. Ярославль, НИИМСК, 1973, с. 54—57.
43. Англ. пат. 1197537; пат. США 3678124.
44. Цайлингольд А. Л., Пилипенко Ф. С., Левин В. А. и др. Бельг. пат. 787078.
45. Никандров А. П. В кн.: Окислительное дегидрирование углеводородов, Баку, 1970, с. 31.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА
ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА
И ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Взаимодействие непредельных углеводородов с формальдегидом в кислой среде с получением циклических формалей (диоксанов) было впервые изучено голландским химиком Принсом в 1917—20 гг. [1]. В середине 1930-х гг. в Германии и в США возник интерес к этой реакции с точки зрения использования диоксанов для последующего получения на их основе диеновых углеводородов. Уже тогда наибольшее внимание уделялось реакции формальдегида с изобутиленом с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), каталитическое расщепление которого приводит к получению изопрена. Однако эти исследования были еще весьма далеки от стадии технической разработки. Вскоре после окончания второй мировой войны интенсивные исследования диоксанового синтеза проводились кроме упомянутых стран также во Франции, Англии и несколько позднее в Японии. Работы Французского института нефти привели к созданию оригинальной технологии, которая отрабатывалась на опытной установке в г. Лаке [2]. О создании собственного метода позже объявила также фирма «Байер» (ФРГ) [3]. Однако промышленной реализации оба эти метода не получили. В 1973 г. появилась первая информация об освоении рассматриваемого процесса за рубежом — пуске промышленной установки по получению изопрена двухстадийным синтезом из изобутилена и формальдегида в Японии (фирма «Курарей») [4].

Работы по получению изопрена из изобутилена и формальдегида в СССР были начаты в 1944 г. М. И. Фарберовым, М. С. Немцовым и Я. И. Ротштейном [5]. Технология советского метода создавалась в НИИМСК и во ВНИИСК, а затем во ВНИИнефтехим. Процесс отрабатывался в специально построенном опытно-промышленном цехе Ефремовского завода СК, начиная с 1954 г. производившего более 400 т изопрена в год. В 1964—1965 гг. были пущены две крупные промышленные установки по производству изопрена в Тольятти и Волжском. В настоящее время в стадии проектирования или строительства находится еще несколько заводов как внутри страны, так и за рубежом. Реализованная технология, а также ряд ее перспективных вариантов защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами большинства развитых стран.

На действующих заводах исходным сырьем являются метанол и изобутан. Метанол подвергается окислительной конверсии в формальдегид на типовых установках с катализатором серебро на пемзе. Полученный формалин после отгонки непрореагировавшего метанола направляется на синтез ДМД. Изобутан дегидрируется

Относительная реакционная способность непредельных углеводородов C_4 в реакции Принса

Углеводород	Относительная скорость взаимодействия с формальдегидом	Основные продукты разложения соответствующего алкил-1,3-диоксана
Изобутилен	100	Изопрен
1-Бутен	0,4	Пиперилен
<i>цис</i> -2-Бутен	1,5—1,3	Изопрен, изовалериановый альдегид
<i>транс</i> -2-Бутен	0,8—0,9	Те же
Бутадиен	0,8—1,0	Циклопентадиен

в реакторах с псевдооживленным слоем пылевидного катализатора, аналогичных хорошо известным блокам дегидрирования бутана и изопентана. C_4 -фракция дегидрирования изобутана, содержащая до 45—50% изобутилена, также подается на синтез. В принципе для получения ДМД могут использоваться любые технические C_4 -фракции, содержащие достаточное количество изобутилена (продукты каталитического крекинга, пиролиза, дегидратации изобутиловых спиртов и т. п.). Обычно сопутствующие изобутилену непредельные углеводороды C_4 нормального строения, так же как пропилен и нормальные олефины C_5 , значительно уступают изобутилену, обладающему активным третичным атомом углерода, по реакционной способности во взаимодействии с формальдегидом (рис. 1, таблица).

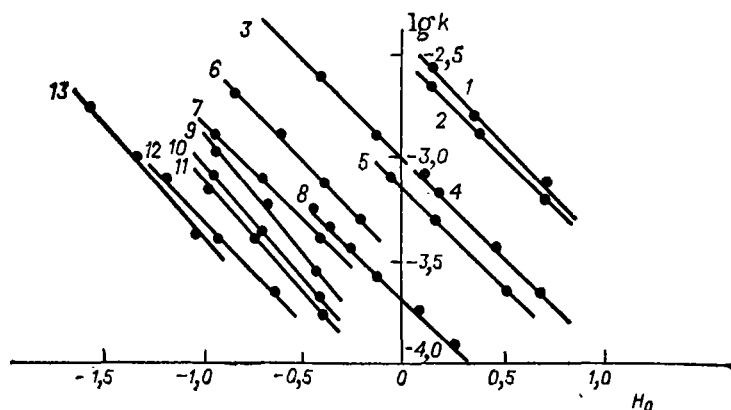


Рис. 1

Зависимость констант скорости реакций олефинов с формальдегидом от функции кислотности Гамметта H_0 [6]:

1 — изобутилен; 2 — 2-метил-2-бутен; 3 — α -метилстирол; 4 — 2-метил-2-пентен; 5 — 2-метил-1-бутен; 6 — пропилен; 7 — стирол; 8 — 2-метил-1-пентен; 9 — *цис*-2-бутен; 10 — *транс*-2-бутен; 11 — 1-бутен; 12 — 1-пентен; 13 — 3-метил-1-бутен.

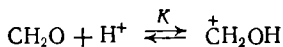
Из данных таблицы видно, что скорость взаимодействия с формальдегидом 1- и 2-бутенов примерно на два порядка меньше, чем с изобутиленом. Это означает, что в условиях синтеза ДМД бутены нормального строения практически не реагируют и их предварительное выделение из углеводородного сырья не требуется. Данный вывод неприменим лишь к бутадиену, продукт взаимодействия которого с формальдегидом при последующем расщеплении дает циклопентадиен — сильнейший каталитический яд реакции стереоспецифической полимеризации изопрена. Поэтому на исходные C_4 -фракции налагаются весьма жесткие требования по содержанию 1,3-бутадиена.

Из рассмотрения рис. 1 также следует, что для олефинов различного строения экспериментальные зависимости константы скорости реакции Принса от функции кислотности Гаммета H_0 аппроксимируются прямыми линиями, выражающими известное соотношение

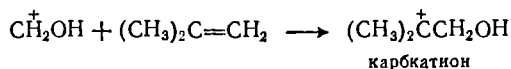
$$\lg k = \lg k_0 - H_0$$

где k_0 — значение k при $H_0 = 0$. Следовательно, рассматриваемое превращение относится к реакциям специфического кислотного катализа, т. е. ускоряется свободными ионами водорода. Поэтому в качестве катализатора синтеза ДМД в принципе могут быть использованы любые вещества, продуцирующие в водном растворе свободные протоны: органические и минеральные кислоты, катионообменные смолы, соли сильных кислот и слабых оснований и т. д. Выбор серной кислоты обусловлен ее дешевизной и доступностью, высокой активностью и практическим отсутствием окисляющего действия.

В свете современных воззрений первичным актом реакции Принса является присоединение протона катализирующего вещества к кислородному атому карбонильной группы формальдегида с образованием гидроксиметиленкарбкатиона



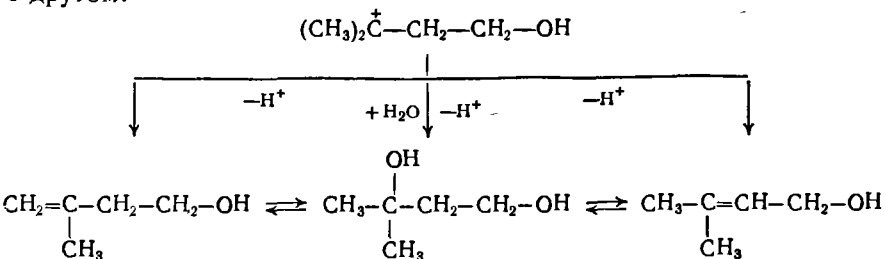
Эта реакция обратима и быстро достигает состояния равновесия. Константа равновесия K имеет величину порядка 10^5 . Значительно более медленным актом, определяющим скорость взаимодействия изобутилена с формальдегидом, является электрофильная атака ненасыщенной углеводородной связи:



Этому соответствуют экспериментальные данные, согласно которым суммарная реакция характеризуется первым кинетическим порядком по изобутилену и формальдегиду.

Следующей стадией является стабилизация карбкатиона, которая протекает параллельно по трем направлениям, хотя приво-

дит к образованию продуктов, находящихся в равновесии друг с другом:

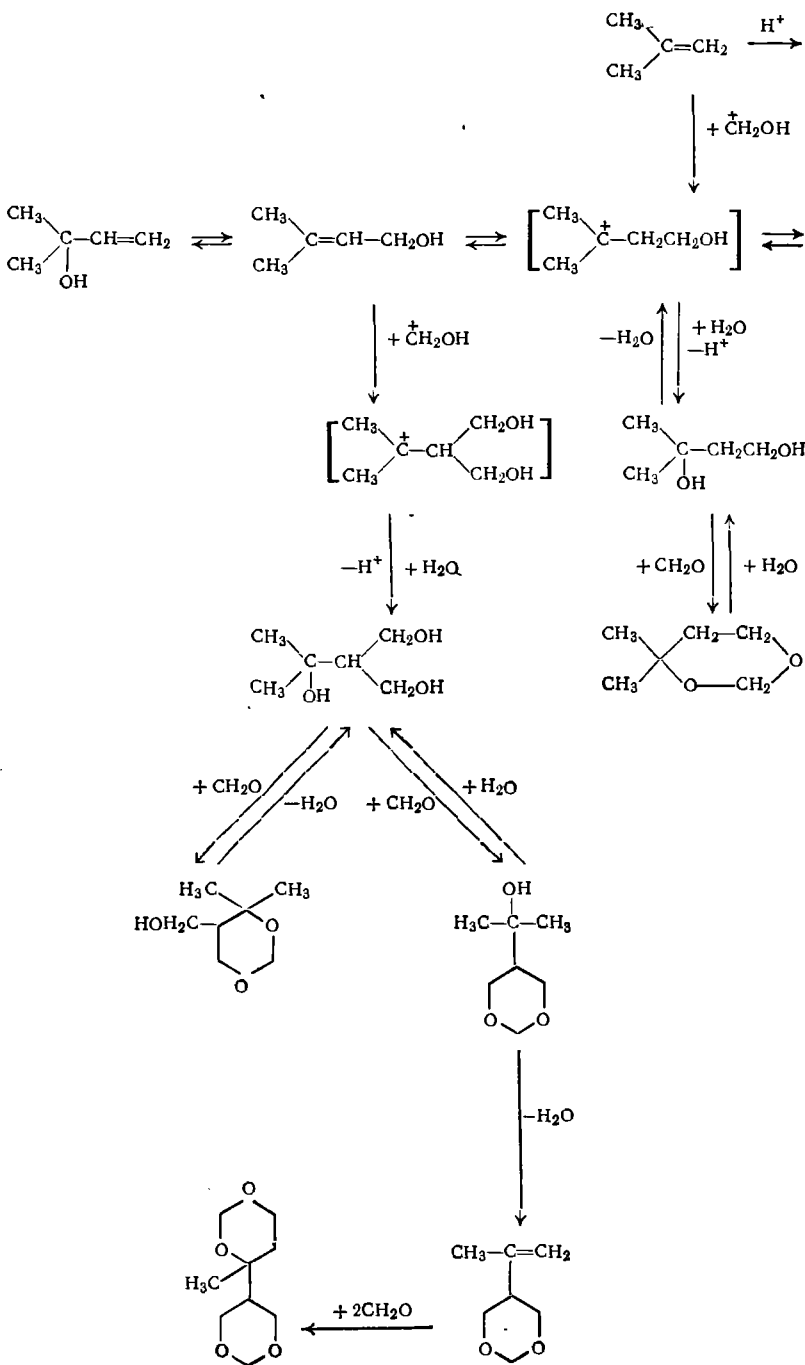


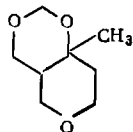
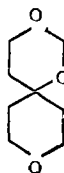
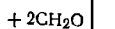
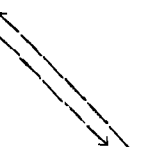
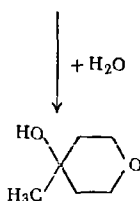
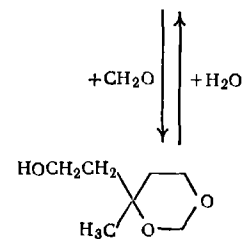
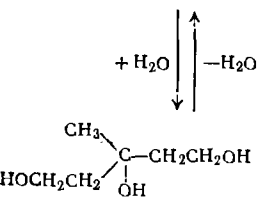
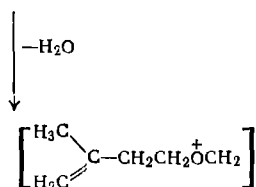
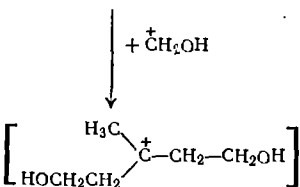
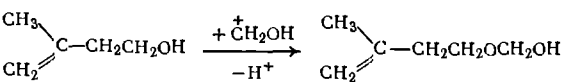
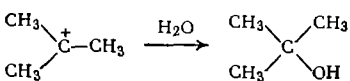
Как видно из схемы, при простом элиминировании протона из карбокатиона образуются два изомерных непредельных спирта 3-метил-3-бутен-1-ол и 3-метил-2-бутен-1-ол. Поскольку путем дегидратации из обоих изомеров легко может быть получен изопрен, чрезвычайно заманчивым представлялось бы направить процесс в сторону их преимущественного образования. Однако изоамиленовые спирты с высокой скоростью вступают в дальнейшее взаимодействие с формальдегидом, давая либо так называемые диоксановые спирты (при присоединении к двойной связи), либо пирановые соединения (при присоединении к гидроксильной группе и последующей циклизации молекулы). Эти вещества не только сами, но существу, являются побочными продуктами, но, в свою очередь, служат родоначальниками цепи дальнейших превращений. Несмотря на наличие патентов по синтезу изоамиленовых спиртов из изобутилена и формальдегида, на практике осуществить эту реакцию с приемлемым выходом не удастся.

Третьим направлением превращения карбокатиона является отщепление протона с одновременным присоединением молекулы воды, приводящее к образованию важнейшего полупродукта 3-метил-1,3-бутандиола (МБД). Путем ацетализации последнего и получается целевой продукт 4,4-диметил-1,3-диоксан.

Несколько упрощенная схема основных химических превращений, протекающих при синтезе ДМД, показана на схеме. Рассмотрение схемы делает понятным позицию многих компетентных исследователей, высказывавших в 30—40-х гг. сомнения в возможности осуществления целенаправленного синтеза ДМД с технически приемлемыми выходами. Однако детальное исследование кинетики процесса в целом и его отдельных стадий позволило в последующий период найти технологические решения, обеспечивающие проведение этого синтеза с селективностью, близкой к теоретической.

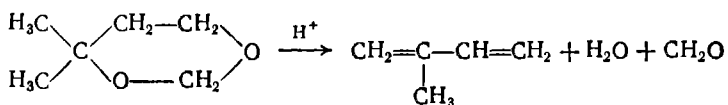
Для выбора оптимальных условий синтеза ДМД, а также расчета промышленных реакторов была создана математическая модель приведенного комплекса химических превращений [7]. Эта модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, учитывающих важнейшие стадии образования целевого и побочных продуктов. На рис. 2 результаты, выполненных с помощью





ЭВМ расчетов сопоставлены с экспериментальными кинетическими кривыми. Как видно из рисунка, расчет, выполненный при условном объединении всех высококипящих побочных продуктов (ВПП) в один компонент, удовлетворительно аппроксимирует опытные данные. Анализ расчетных и экспериментальных данных позволил определить условия протекания синтеза ДМД с наивысшей селективностью, в соответствии с которыми принимались окончательные инженерные решения.

Расщепление ДМД с образованием изопрена, воды и формальдегида также протекает под влиянием протонных катализаторов как в жидкой, так и в паровой фазе:



Наибольший выход изопрена наблюдается при проведении этой реакции в присутствии твердых катализаторов при повышенной температуре (300—400 °С).

Для практического использования был выбран компактный (без носителя) катализатор, представляющий собой смесь кислых и средних фосфатов кальция.

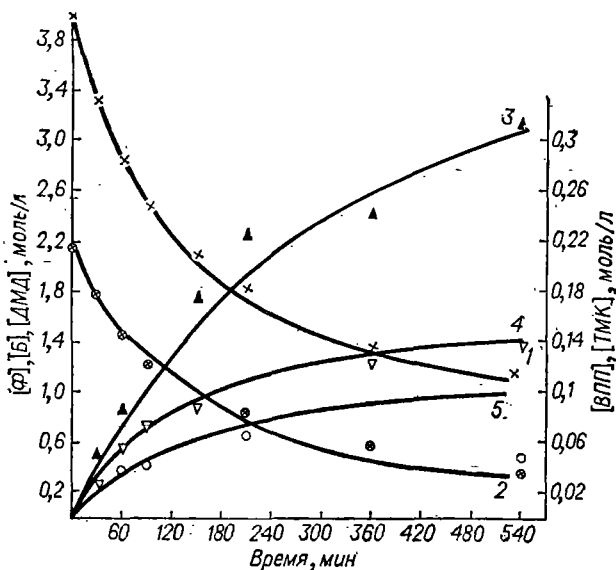


Рис. 2
Кинетические кривые основных превращений, протекающих при взаимодействии изобутилена с формальдегидом:
1 — формальдегид; 2 — изобутилен; 3 — ДМД; 4 — ТМК; 5 — ВПП. Сплошные линии — расчет на ЭВМ.

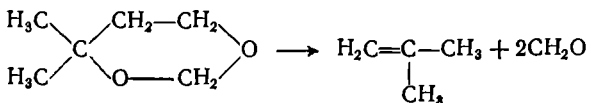
Активным началом катализатора являются протоны кислотных солей, которые в процессе контактирования переходят в малоактивные средние соли, например:



Для поддержания высокой активности в процессе контактирования катализатор подпитывают небольшими количествами фосфорной кислоты, в результате чего вновь образуются активные центры, например:



Важнейшей побочной реакцией, сопровождающей образование изопрена, является разложение ДМД на исходные вещества:



Остальные побочные реакции, общий удельный вес которых не превышает 4—6%, сводятся к образованию кокса, метилдигидропирана (МДГП) и уже упоминавшегося 3-метил-3-бутен-1-ола. Последний и при разложении ДМД является промежуточным продуктом. Это наглядно видно из рис. 3, где представлено изменение состава смеси продуктов расщепления ДМД по высоте промышленного реактора. Вероятно, при высокой температуре скорость реакции дегидратации изоамиленового спирта существенно превышает над скоростью реакций образования диоксановых спиртов.

На рис. 4 изображена принципиальная технологическая схема синтеза ДМД. Исходный формалин, содержащий 8—12% метанола, поступает на ректификационную колонну 1, где в качестве погона отбирается метанол, а из куба выводится продукт с содержанием метанола менее 1%. К обезметаноленному формалину добавляют рассчитанное количество серной кислоты, затем смесь подают в верхнюю часть реактора 2. В нижнюю часть этого реактора через распределительное устройство подают сжиженную C_4 -фракцию, которая в диспергированном состоянии поднимается снизу вверх. Поскольку катализатор — серная кислота — практически полностью находится в водной фазе, в ней и протекают все

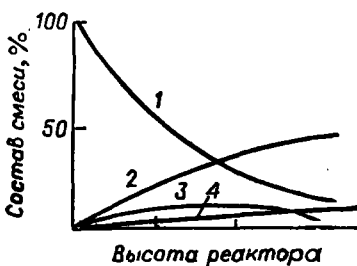


Рис. 3
Изменение концентраций продуктов разложения ДМД по высоте реактора:
1 — ДМД; 2 — изопрен; 3 — изоамиленовый спирт;
4 — формальдегид.

химические превращения. Процесс проводят при 85—95°C под давлением до 1,8—2,0 МПа. Продукты реакции распределены между водной и органической фазами. После выхода из реактора 2 оба потока вновь встречаются в реакторе 3, что обеспечивает более глубокое исчерпывание реагентов.

Конверсия изобутилена и формальдегида за проход 85—90%. Избирательность синтеза ДМД по формальдегиду 80%, а по изобутилену 68—70% (более 10% изобутилена расходуется на образование триметилкарбинола (ТМК). Из верха и низа реактора 3 выводятся соответственно органическая и водная фазы реакционной жидкости, которые перерабатывают на независимых технологических линиях.

Первой операцией по переработке водного слоя является нейтрализация серной кислоты путем автоматической дозировки раствора NaOH, регулируемой с помощью рН-метра. Нейтрализованный водный слой поступает в экстракционную колонну 4, где происходит извлечение части растворенных органических веществ с помощью свежей C_4 -фракции. В этой колонне водный слой освобождается от основного количества ДМД и ТМК, а также от части ВПП. Содержащую перечисленные продукты C_4 -фракцию направляют в реактор 2. Рафинат из колонны 4 поступает в ректификационную колонну 5, где в качестве погона отбираются неизвлеченные летучие органические вещества (ТМК, ДМД, метанол). Этот погон присоединяют к органической фазе реакционной жидкости. Кубовый продукт подают в колонну упарки 6. Назначение этой колонны — концентрирование в кубе ВПП и растворенных солей, в основном Na_2SO_4 , и отгонка непрореагировавшего фор-

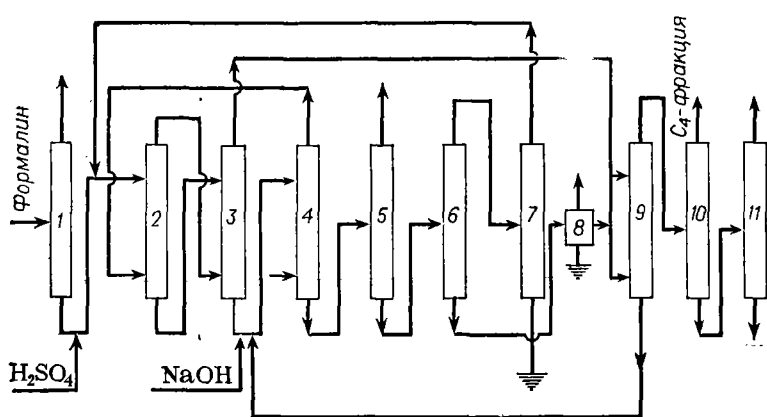


Рис. 4
Технологическая схема синтеза ДМД:

1 — колонна обезметаноливания формалина; 2, 3 — реакторы; 4 — экстракционная колонна; 5 — колонна отгонки «легкой органики»; 6 — колонна упарки; 7 — колонна концентрирования формальдегида; 8 — узел глубокой упарки (экстракции); 9 — колонна отмывки; 10 — колонна отгонки C_4 -фракции; 11 — колонна выделения ДМД и ТМК.

формальдегида. Погон колонны 6 (8—12%-ный водный раствор формальдегида) направляют в колонну концентрирования 7, а кубовый продукт — в узел глубокой упарки или экстракции 8.

Концентрирование формальдегида проводят под давлением 0,5 МПа, в результате чего содержание альдегида в погоне достигает 40—45%. Кубовый продукт колонны 7 поступает на биочистку и далее в канализацию.

Назначением узла 8 является выделение из потока концентрата ВПП дополнительного количества малозагрязненного водного стока, а также солей. Эта операция может осуществляться либо путем дополнительного более глубокого упаривания с последующим отслаиванием фазы ВПП от кубового продукта и фильтрованием солей, либо путем экстракции «возвратным» (со II стадии) ДМД.

Органическую фазу вначале отливают подщелоченной водой от следов серной кислоты и формальдегида в колонне 9. Промывные воды присоединяют к основному потоку водной жидкости. Отмытый масляный слой подается в колонну 10, на которой под давлением до 0,5—0,6 МПа отгоняется отработанная C_4 -фракция, возвращаемая на установку дегидрирования. Кубовый продукт колонны 10 поступает на колонну 11, где под вакуумом ДМД в смеси с ТМК отделяется от смеси ВПП.

ДМД представляет собой бесцветную подвижную жидкость ($t_{кип} = 133,0^\circ\text{C}$, $\rho_{20}^4 = 0,9694$) с характерным запахом.

Разложение ДМД осуществляется в вертикальном секционированном реакторе в присутствии водяного пара, играющего роль как разбавителя, так и теплоносителя, при 370—390°C. К водяному пару добавляют небольшое количество фосфорной кислоты, сорбируемой катализатором. Длительность эксплуатации катализатора без регенерации не менее 1200 ч.

Конверсия ДМД за проход равна 90—95%. Избирательность по изопрену находится в пределах 84—85, а по изобутилену около 10% (мол.). ТМК, содержащийся в ДМД, практически полностью превращается в изобутилен.

Задачей переработки смеси продуктов каталитического разложения ДМД, помимо выделения изопрена и изобутилена, является отделение возвратного ДМД, фракции МДГП, а также рекуперация формальдегида.

Принципиальная технологическая схема процесса каталитического расщепления ДМД с получением изопрена представлена на рис. 5. Пары ДМД смешиваются с водяным паром и поступают в контактный аппарат 2, куда из пароперегревательной печи 1 подается также пар с температурой 700°C.

Процесс контактирования длится 3 ч. После завершения этого цикла реактор продувают водяным паром и начинают цикл окислительной регенерации катализатора (выжиг кокса и смол) паровоздушной смесью. Эта операция также длится 3 ч.

Поскольку равномерное чередование контактирования, регенерации, а также продувки системы паром между этими двумя

циклами требует чрезвычайной высокой четкости и синхронности в работе большого числа клапанов и задвижек, все операции, связанные в переключении контактной системы, выполняются с помощью электронного логического устройства, практически без участия операторов.

Контактный газ поступает в каскад теплообменников 3, концевые аппараты которого охлаждаются рассолом, и практически полностью конденсируется. Конденсат, состоящий из двух фаз — органической и водной — расслаивается в емкости 4. Органическая фаза поступает в отмывочную колонну 5, где происходит извлечение растворенного формальдегида водой. Отмытый продукт направляют в ректификационную колонну 6, где изобутилен и изопрен с примесью некоторых низкокипящих продуктов отделяются от ДМД и других менее летучих веществ.

Погон из колонны 6 подают в ректификационную колонну 7, в качестве дистиллята в которой отбирается высококонцентрированный (до 95—98%) изобутилен, возвращаемый на синтез ДМД или расходующийся на иные нужды. Кубовый остаток из колонны 7 — изопрен-сырец — поступает в систему ректификации от высококипящих примесей, состоящую из двух последовательно соединенных колонн 8 и 9.

Для уменьшения эффекта термической полимеризации изопрена во флегмовые линии колонн выделения изопрена в небольших количествах добавляют ингибитор — *n*-трет-бутилпирокатехин, его аналоги или некоторые алкиламиноароматические соединения.

В колоннах 8 и 9 происходит отделение целевого продукта от основных количеств примесей, наиболее вредных для последующего процесса полимеризации изопрена, а именно циклопентадиена и карбонильных соединений. Последние подвергаются до-

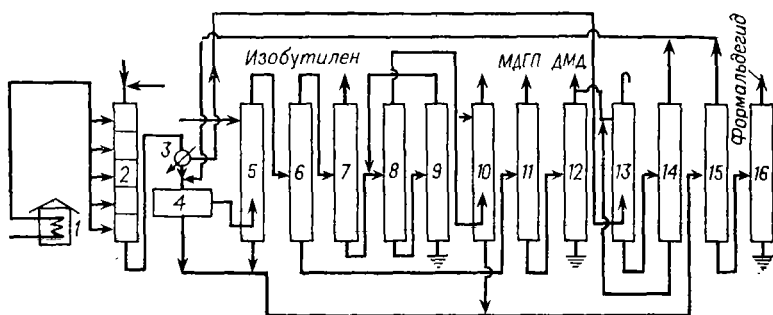


Рис. 5

Технологическая схема каталитического расщепления ДМД и получения изопрена:

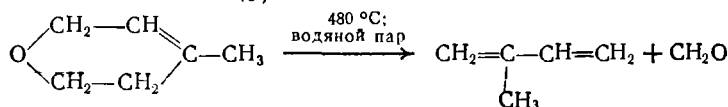
1 — пароперегревательная печь; 2 — реактор; 3 — конденсатор; 4 — отстойник; 5, 10 — колонны отмывки; 6 — колонна отгонки углеводородов C_4 и C_5 ; 7 — колонна отгонки изобутилена; 8, 9 — колонны выделения изопрена-ректификата; 11 — колонна отгонки фракции МДГП; 12 — колонна выделения возвратного ДМД; 13 — абсорбер; 14 — десорбер; 15 — колонна отгонки летучих органических веществ из водного слоя; 16 — колонна рекуперации формальдегида.

полностью водной отмывке в промывочной колонне 10. Практически полное (до содержания ниже $1 \cdot 10^{-6}$) освобождение изопрена от циклопентадиена можно в случае необходимости провести методом химической очистки.

Одним из несомненных достоинств рассматриваемого метода синтеза изопрена является сравнительно низкое содержание примесей даже в сыром продукте. Так, содержание изопрена в кубовом продукте колонны 7 98,3—98,6%. Состав изопрена-ректификата (средние данные за 10-дневное обследование промышленной установки) приведен ниже, % (масс.):

Изобутилен	0,006	Метиленциклобутан	0,0002
Изопентан	0,002	Ацетиленистые соединения	0,00015
Изоамилены	0,295	Циклопентадиен	0,0001
Изопрен	99,69	Карбонильные соединения	0,00033

Кубовый остаток из колонны 6 направляют на узел выделения возвратного ДМД — колонны 11 и 12. В первой из этих колонн выделяется фракция МДГП, содержащая не менее 60—70% последнего. Эта фракция может подвергаться пиролизу [8] с получением дополнительных количеств изопрена и формальдегида (селективность около 90%):



Кубовый продукт колонны 11 подают в вакуумную колонну 12, где возвратный ДМД отгоняется от «зеленого масла». Помимо рециркуляции в систему получения изопрена, возвратный ДМД используется также для улавливания несконденсировавшихся углеводородов C_4 и C_5 из отдувки конденсаторов 3. Абсорбция происходит в колонне 13, а десорбция — в колонне 14. Десорбат объединяют с основным потоком конденсата.

Водную фазу из отстойника 4 объединяют с промывными водами из колонны 5 и 10 и подают в ректификационную колонну 15. В качестве погона в этой колонне отбирают растворенные летучие органические продукты — ДМД, МДГП и другие, которые присоединяют к соответствующему потоку. Кубовый остаток из колонны направляют в колонну рекуперации формальдегида 16, аналогичную колонне 7 на рис. 5.

Оперативное управление реакторными узлами обеих стадий осуществляется с помощью ЭВМ, в запоминающее устройство которых непрерывно поступает поток информации о составе и расходе основных потоков, а также значениях температуры и давления в системе.

Важным вопросом экономики процесса в целом является квалифицированное использование побочных продуктов. В основном задача сводится к утилизации ВПП со стадии синтеза ДМД, поскольку доля этих продуктов в суммарном количестве отходов процесса превышает 90%.

Существует несколько направлений решения этой задачи [9]. Наиболее простым способом утилизации ВПП является использование технической смеси без какой-либо предварительной обработки: в качестве флотореагента-вспенивателя в процессе обогащения руд цветных металлов [10] (в горнорудной промышленности СССР ежегодно применяется около 10 тыс. т. смеси ВПП под маркой Т-66), в качестве компонента для получения смол, лаков, антисептиков, а также в виде технического жидкого топлива (теплота сгорания 25—29 кДж/кг).

Другим направлением утилизации ВПП является их вакуумное фракционирование с последующим квалифицированным использованием полученных фракций в соответствии с их составом и свойствами. Так, проработан вариант разделения технического продукта на пять фракций (в порядке возрастания температуры перегонки): 1 — преддиольная; 2 — диольная; 3 — диоксановые спирты; 4 — пластификаторы и 5 — флотореагенты. Первая фракция может подвергаться каталитическому расщеплению (см. ниже). Вторая, в основном содержащая МБД, может быть использована для получения изоамиленовых спиртов — ценных полупродуктов для получения синтетических витаминов и душистых веществ. Путем гидрирования третьей фракции — диоксановых спиртов — легко могут быть получены соответствующие диолы, представляющие большой интерес в качестве сырья для получения полиэфирных волокон, антифризов, тормозных жидкостей и т. д. Четвертая фракция может быть использована для пластификации ПВХ. Наконец, высококипящий остаток является даже несколько более эффективным флотореагентом, чем продукт Т-66.

Третье направление использования ВПП — химическая переработка с получением изопрена, а также исходных компонентов: изобутилена и формальдегида. По одному из вариантов смесь ВПП подвергается метанолизу с последующим каталитическим разложением полученных полупродуктов — метилаля, МДГП, ДМД и др. Проработан также метод непосредственного гетерогенно-каталитического разложения ВПП на перечисленные компоненты. На практике должно осуществляться разумное сочетание всех перечисленных направлений утилизации ВПП.

Говоря о перспективах усовершенствования диоксанового синтеза, целесообразно остановиться на отработанном в опытно-промышленном масштабе (опытный цех Ефремовского завода) варианте технологии синтеза ДМД с использованием в качестве сырья высококонцентрированного газообразного формальдегида. Полезность такого приема станет очевидной, если принять во внимание, что при использовании формальдегида в виде 35—40%-ного водного раствора приходится пропускать через всю систему синтеза ДМД значительные количества воды, которая, пройдя реакторы, загрязняется большим количеством трудноудаляемых органических веществ (ВПП, формальдегид и т. д.) и минеральных солей.

Высокоокислительный (до 99—99,5%) газообразный формальдегид можно получить путем быстрой парциальной конденсации смеси паров формальдегида и воды, например паров обезмеланованного формалина. Детальное исследование кинетики этого процесса позволило найти несколько аппаратно-технических решений узла парциальной конденсации, достаточно экономичных и надежных с эксплуатационной точки зрения. В результате газообразный формальдегид с содержанием чистого продукта не ниже 90% может быть получен в одной ступени парциальной конденсации с выходом 70% и более, считая на количество подаваемого в виде смеси паров с водой исходного формальдегида.

Применение данной схемы не требует глубокого исчерпывания формальдегида, в связи с чем синтез ДМД протекает с более высокой избирательностью. Температура в реакторе поддерживается на уровне 75—80 °C.

При конверсии изобутилена 88—92%, а формальдегида 60—70% избирательность образования ДМД по первому из реагентов составляет 82—85%, а по второму — 90—93%. Количество ВПП равно 6—8 кг на 100 кг ДМД. Известным недостатком технологии является повышенный расход тепла на повторную ректификацию водного раствора формальдегида.

Большой интерес представляют многочисленные публикации, посвященные синтезу изопрена из изобутилена и формальдегида в одну стадию, чаще всего в паровой фазе над твердым катализатором. Однако даже учитывая сообщение фирмы «Такеда» о пуске опытной установки [11], пока нельзя сделать определенного заключения о технической перспективности данного направления.

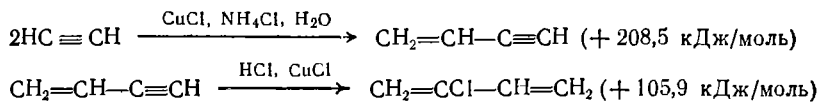
ЛИТЕРАТУРА

1. *Prins H. J.* Chem. Weekbl., 1917, Bd. 14, S. 932—935; Bd. 16, S. 1510—1512.
2. *Hellin M., Coussemant F.* Erdöl u. Kohle, 1959, Bd. 13, S. 659—662; Rev. inst. fr. petrole, 1959, v. 14, p. 1512—1522.
3. *Svodenk W., Schwerdtel W., Losacker P.* Erdöl u. Kohle, 1970, Bd. 23, S. 641—643.
4. *Europ. Chem. News.*, 1973, v. 24, № 596, p. 20—21.
5. *Фарберов М. И., Ротштейн Я. И., Кишинский Г. И. и др.* Новый метод синтеза диенов ряда дивинила. Изд. МХП, 1952. 197 с.
6. *Бобылева Б. П., Тепеницына Е. П., Фарберов М. И.* «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, с. 986—989.
7. *Гурфейн Н. С., Иоффе И. И., Идлис Г. С. и др.* «Кинетика и катализ» (в печати).
8. *Davidson M., Lumbroso D., Hellin M. e. a.* Франц. пат. 1313733, 1962; бельг. пат. 619941, 1962.
9. *Огородников С. К., Идлис Г. С.* Производство изопрена. Под ред. Ю. А. Горина. Л., «Химия», 1973. 296 с.
10. *Безродная Р. М., Гурвич С. М.* «Цветная металлургия», 1967, № 3, с. 21—23.
11. *Chem. Eng.*, 1972, v. 79, p. 21, 74—75.

**ПОЛУЧЕНИЕ
ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
И ХЛОРОПРЕНА**

Хлоропреновый каучук был первым типом синтетического каучука специального назначения в нашей стране. Синтез его был начат в 1932 г., в 1934 г. было организовано опытно-промышленное производство, а в 1940 г. — промышленное производство в г. Ереване.

Синтез исходного мономера хлоропрена проводится по следующей схеме:



Каталитическое влияние водных растворов $\text{CuCl} - \text{MeCl}$ на полимеризацию ацетилена с образованием винилацетиленовых соединений было впервые описано Ньюлендом с сотрудниками [1].

В результате исследований, проведенных коллективом научных сотрудников ГИПХ, а затем Опытного завода «литер С» [2], был разработан непрерывный процесс полимеризации ацетилена в водных растворах $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ и выяснены условия, обеспечивающие преимущественное направление реакции в сторону образования винилацетилена (ВА).

На основании изучения влияния ряда факторов (мольное отношение $\text{CuCl}:\text{NH}_4\text{Cl}$, pH среды, концентрация компонентов, состав катализатора и др.) были разработаны оптимальные условия проведения процесса полимеризации ацетилена в сторону преимущественного образования ВА с выходом $\sim 80\%$ на прореагировавший ацетилен [2, 3].

Наряду с изучением и усовершенствованием состава катализатора и условий проведения реакции димеризации ацетилена было разработано технологическое оформление процесса адиабатическим методом путем регулирования теплового режима сильно экзотермической реакции и поддержания необходимой температуры за счет испарения воды и продуктов реакции при циркуляции через раствор катализатора избытка ацетилена. Постоянство состава и концентрации компонентов раствора катализатора поддерживали добавлением подкисленной воды в количествах, необходимых для компенсации ее уноса.

Адиабатическое проведение процесса позволило справиться с коррозией аппаратуры и применить барботажные реакторы, защищенные эмалью или покрытием из кислотоупорных плиток.

Был разработан эффективный метод разделения продуктов полимеризации ацетилена и выделения чистого ВА путем избира-

тельной абсорбции растворителями (ксилолом, этилбензолом, хлорбензолом и др.) с последующей десорбцией и ректификацией ВА из его раствора в ксилоле в смеси с дивинилацетиленом (ДВА) и высшими полимерами ацетилена. Этот метод характеризуется большей безопасностью по сравнению с применяемым в США и ФРГ (фирмами «Дюпон», «Байер») методом низкотемпературной конденсации. ДВА и полимеры ацетилена в чистом виде легко разлагаются с самовозгоранием и взрывом при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. В растворе начало самопроизвольного распада сдвигается в область более высоких температур и в разбавленных растворах, применяющихся в процессе абсорбции растворителями, составляет $200\text{—}250^\circ\text{C}$, что значительно выше температур проведения процесса. Дальнейшее повышение безопасности процесса было достигнуто путем подбора эффективных ингибиторов окисления.

В результате изучения факторов, влияющих на взрывной распад ВА, ДВА и высших полимеров ацетилена, было установлено, что взрывы инициируются ацетиленидами меди и перекисными соединениями, образующимися в результате окисления мономеров и полимеров кислородом воздуха. Образование ацетиленидов может быть в значительной степени предотвращено путем поддержания определенной кислотности раствора катализатора. Кроме того, разработаны способы разложения ацетиленидов меди [4].

В результате изучения условий образования перекисных соединений, винилацетиленовых соединений и их смесей, образующихся в процессе полимеризации ацетилена, был подобран ряд эффективных ингибиторов (полифенолы, ароматические амины и др.), которые необходимо вводить на всех стадиях процесса [4, 5]. Разработаны также методы разложения перекисей, постепенно накапливающихся в смолах на поверхности реакторов и других аппаратов.

В результате полного исследования состава и строения побочных продуктов, образующихся в процессе синтеза ВА, был впервые выделен ацетиленилдивинил и установлено его строение [6, 7]; уточнено строение тетрамера ацетилена [8].

В процессе полимеризации ацетилена образуются небольшие количества побочных продуктов. В результате побочных реакций гидрохлорирования и гидратации ацетилена получается 0,5% винилхлорида и 2,5—3% ацетальдегида (от количества образующегося ВА). В условиях длительной работы реакторов образуются смолообразные соединения ($\sim 1\%$) из-за полимеризации винилацетиленовых соединений. При повышении концентрации хлористого водорода увеличивается выход винилхлорида и ацетальдегида и образуются незначительные количества метилвинилкетона. Наряду с этим под влиянием кислорода воздуха происходит образование CuCl_2 , взаимодействующей с ацетиленом и в небольшой степени с винилацетиленом с образованием хлорпроизводных и незначительных количеств диацетилена.

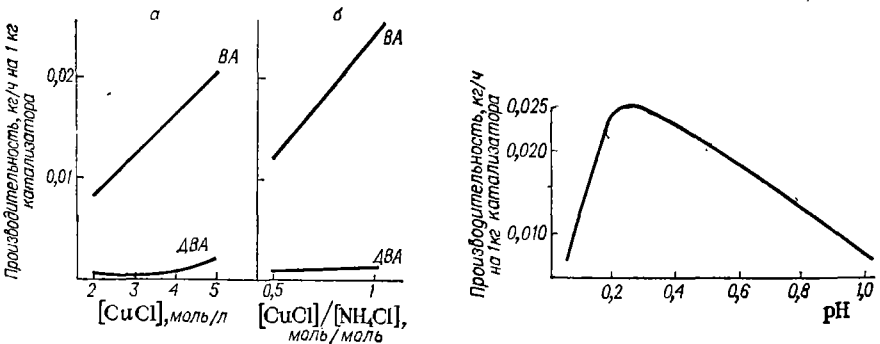


Рис. 1
Зависимость скорости образования ВА и ДВА от концентрации хлористой меди (а) и отношения $[CuCl]/[NH_4Cl]$ (б).

Рис. 2
Зависимость скорости образования ВА от рН катализатора.

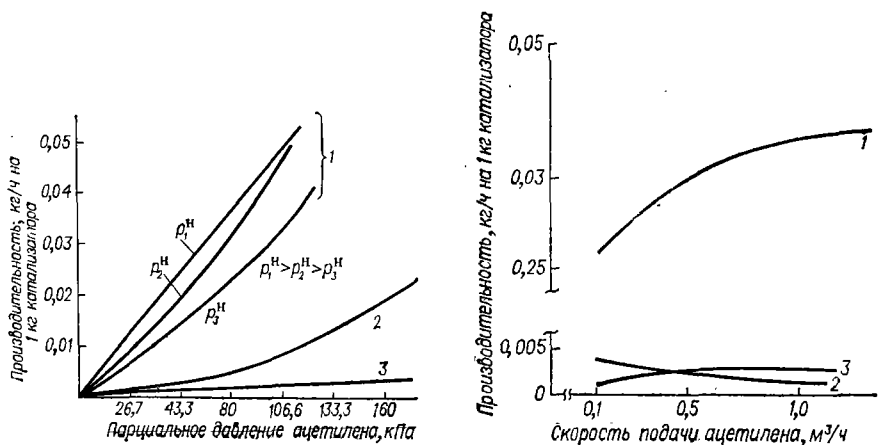


Рис. 3
Зависимость скорости образования ВА (1), ДВА (2) и ацетальдегида (3) от парциального давления ацетилена.

Рис. 4
Зависимость скорости образования ВА (1), ДВА (2) и ацетальдегида (3) в процессе димеризации ацетилена от скорости подачи ацетилена.

Разработанный метод очистки ВА от указанных примесей: от продуктов гидратации — отмывкой водой, от других примесей — ректификацией ВА.

Проведенными исследованиями и обобщением производственных показателей работы реакторов димеризации ацетилена, было установлено, что скорость образования ВА ($w_{C_2H_2}$) является сложной функцией состава катализатора и условий проведения процесса и может быть выражена следующим уравнением:

$$w_{C_2H_2} = f_1([CuCl]) f_2\left(\frac{[CuCl]}{[NH_4Cl]}\right) f_3(p_{C_2H_2}) f_4(pH) f_5(t) f_6(S)$$

где $[CuCl]$ — мольная концентрация хлористой меди; $[NH_4Cl]$ — мольная концентрация хлористого аммония; $p_{C_2H_2}$ — парциальное давление ацетилена; pH — показатель активности ионов водорода катализатора; t — температура раствора катализатора; S — технологический показатель степени контакта газа с раствором катализатора.

Результаты изучения зависимости скорости образования ВА от состава катализатора, парциального давления ацетилена и скорости его подачи представлены на рис. 1—4.

После математической обработки полученных кинетических закономерностей получено расчетное уравнение:

$$w_{C_2H_2} = 3,3 \cdot 10^{-4} [CuCl] \frac{[CuCl]}{[NH_4Cl]} p_{C_2H_2} [0,12 \cdot 9,0 pH - 16,7(pH)^2] \cdot 2,1^{0,1(t-80)} (1 - e^{H/D}) \sqrt{1 - \frac{100}{100 + \frac{v_1}{v_2}}}$$

где H/D — отношение высоты слоя катализатора к диаметру реактора; v_1/v_2 — отношение объема подачи ацетилена (v_1) к объему раствора катализатора в реакторе (v_2); t — температура, °C.

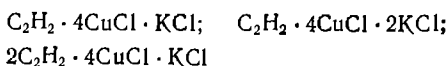
На основе данных, полученных при изучении количественной зависимости выхода ВА от состава катализатора, была усовершенствована конструкция реакторов, что дало повышение производительности катализатора без снижения выхода ВА [9].

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $CuCl \cdot MeCl$

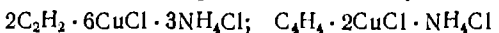
Еще в работе [2] была предложена схема реакции, базирующаяся на представлении о ионизации ацетилена в результате образования комплексных соединений (КС) ацетилена и ВА с компонентами катализатора $CuCl \cdot NH_4Cl$.

Исследование условий образования комплексных соединений ацетиленовых углеводородов с растворами $CuCl \cdot NH_4Cl$ и влияние отдельных компонентов позволило установить роль КС $CuCl:MeCl$ с ацетиленом и ВА в каталитических реакциях полимеризации ацетилена и подтвердить ионно-координационный механизм этих реакций [2, 10].

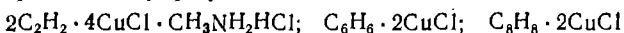
В связи с подвижностью π -электронов ацетиленовые соединения легко поляризуются центральным атомом меди, вступая в комплекс, вытесняя при этом атомы хлора из координационной сферы меди и занимая их место. Образование КС ацетиленовых углеводородов в растворах $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ подтверждается значительным повышением растворимости ацетилена и ВА с одновременным повышением растворимости CuCl , а также последующим выпадением из растворов кристаллических осадков, содержащих комплексно связанные ацетилен или ВА. Исследование состава осадков показало, что они меняются в зависимости от природы катионов Me^+ в MeCl , соотношения CuCl/MeCl в растворе и природы ацетиленовых углеводородов. Так, для КС ацетилена, полученных в растворе $\text{CuCl} - \text{KCl}$ Шавастелом [11], а также Цюрихом и Гинзбург [12], установлен следующий состав:



Авторы работы [12] на основании данных анализа маточного раствора и сырого осадка КС, образуемых ацетиленом в растворах $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, предложили следующий состав:



Эти соединения были получены впоследствии в индивидуальном состоянии, причем был подтвержден их состав, ранее установленный Л. Г. Цюрихом. Кроме того, были выделены КС ацетилена из раствора $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$, а также образуемые ДВА и тетрамером ацетилена, для которых установлены следующие эмпирические формулы:



Изучение свойств всех этих КС, выделенных в кристаллическом виде, показало, что по термической стабильности и скорости образования они могут быть расположены в следующей последовательности [13]

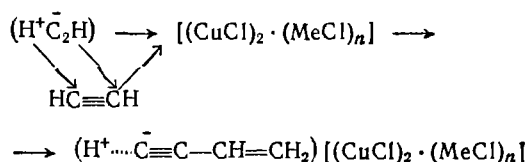


причем подвергаются полимеризации только соединения, содержащие активный водород.

Было установлено, что в растворах $\text{CuCl} \cdot \text{MeCl}$ происходит повышение концентрации водородных ионов при растворении в них ацетилена или ВА, что связано с ионизацией ацетиленовых углеводородов при образовании ими координационных связей с $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. При образовании КС ДВА и тетрамера ацетилена, не содержащих активного водорода, не происходит изменения концентрации водородных ионов растворов $\text{CuCl} \cdot \text{MeCl}$, а также их полимеризация.

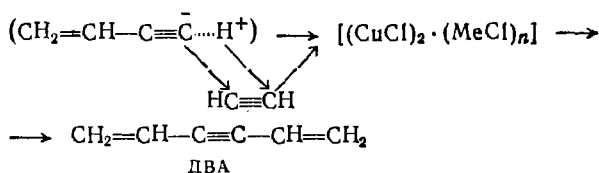
При полимеризации ВА в растворе $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ происходит снижение концентрации водородных ионов, и к концу полимеризации рН раствора соответствует исходной величине. Другие эк-

спериментальные данные, подтверждающие ионно-координационный механизм полимеризации ацетиленов при его взаимодействии с растворами $\text{CuCl} \cdot \text{MeCl}$, подробно приведены в опубликованных статьях [10, 13, 14, 15]. На основании проведенных исследований предложен следующий механизм образования ВА и высших енинов при взаимодействии ацетиленов с растворами $[(\text{CuCl})_2 \cdot (\text{MeCl})_n]$. Ацетилен с растворами $[(\text{CuCl})_2 \cdot (\text{MeCl})_n]$ дает координационные соединения состава $(\text{C}_2\text{H}_2)_x[(\text{CuCl})_2(\text{MeCl})_n]$, где $x = 1 - 2$. Учитывая, что реакция проводится в присутствии большого избытка ацетиленов, можно принять, что в состав комплекса входят две молекулы ацетиленов [10, с. 64]. В результате координации происходит ионизация водорода одной молекулы ацетиленов с образованием положительно заряженного атома водорода, что повышает активность молекулы ацетиленов, которая присоединяется к другой координационно связанной молекуле, образуя ВА:



Образующийся ВА вытесняется из координационной сферы избытком циркулирующего ацетиленов с выделением ВА, который в незначительных количествах остается координационно связанным с $[(\text{CuCl})_2 \cdot (\text{MeCl})_n]$ и в ионизированном состоянии.

Так как ацетилен в условиях реакции является преобладающим компонентом, то присоединение ионизированной молекулы ВА к координационно связанной молекуле ацетиленов происходит преимущественно следующим образом:



Однако возможно и другое направление реакции в результате ионизации ацетиленов и его присоединения к винилацетилену с образованием ацетиленилдивинила: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$.

На основании приведенных данных была показана возможность увеличения выхода ВА путем повышения соотношения $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{CuCl}$, увеличения скорости циркуляции ацетиленов и лучшего его распределения в каталитическом растворе. Это находится в соответствии с уравнением скорости реакции (стр. 713), а также представлениями о механизме реакции полимеризации ацетиленов. Увеличение соотношения $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{CuCl}$ (в известных пределах) приводит к вытеснению ВА из координационной сферы

хлоридом MeCl , что уменьшает возможность его взаимодействия с ацетиленом с образованием ДВА и его полимеризации в тетрамер. На основании полученных данных был предложен катализатор измененного состава, который позволил увеличить выход ВА до 86—87% с образованием 10—11% ДВА и тетрамера ацетилена и 2—2,5% ацетальдегида при конверсии ацетилена ~9% (масс.).

В процессе синтеза ВА получаются в качестве основных побочных продуктов ДВА и высшие полимеры ацетилена — 10—11%.

Были изучены условия термической полимеризации ДВА, а также его смесей с тетрамером ацетилена и другими винилацетиленовыми соединениями и показана возможность получения на их основе пленкообразующих веществ [16—19]. На основании полученных данных был разработан и внедрен в промышленность метод термической полимеризации разбавленных растворов ДВА и его смесей с другими ениновыми соединениями в присутствии ингибиторов, что устраняет опасность их термического разложения и окисления.

Растворы этих полимеров, являющиеся пленкообразующими веществами, получили применение в судостроении и других областях техники в качестве быстросыхающих лаков, устойчивых к действию химических реагентов [20].

Большое значение для расширения сырьевой базы производства хлоропренового каучука имеет освоение процесса получения ацетилена термоокислительным пиролизом метана — природного газа [21] — вместо применявшегося до последнего времени энергоемкого карбидного процесса.

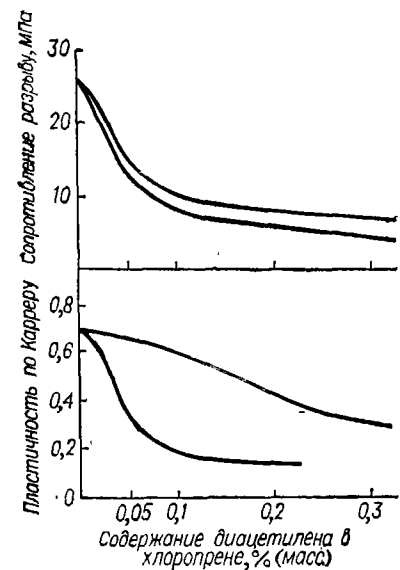


Рис. 5

Влияние содержания диацетилена в хлоропрене на качество получаемого полихлоропрена.

На основании изучения состава пиролизного ацетилен и влияния содержащихся примесей (метилацетилена, диацетилена, 1,2-пропадиена, бутадиена, окиси и двуокиси углерода) на каталитические процессы синтеза ВА и хлоропрена (ХП) и на полимеризацию последнего [22—24], а также на свойства каучука, разработаны способы очистки ацетилена от указанных примесей, методы анализа содержания указанных примесей как в исходном, так и в очищенном газе и установлено предельно допустимое их содержание в ацетилене.

Было установлено, что метилацетилен и пропадиен при содержании их в ацетилене до 2% не претерпевают заметных изменений в условиях синтеза ВА и ХП [22], а также в процессе полимеризации ХП по применяемой технологической схеме. Эти примеси накапливаются в ВА-ректификате и почти полностью выводятся с отдувочными газами после гидрохлорирования ВА. Наиболее вредной примесью, содержащейся в пиролизном ацетилене, является диацетилен, который в условиях производства попадает в хлоропрен-ректификат и полимеризуется по радикальному механизму, приводя к сильному структурированию полимеров хлоропрена (рис. 5).

На основании этих данных установлено допустимое содержание диацетилена не более 0,003% в ацетилене, применяемом в производстве хлоропрена.

Было показано, что наличие до 1% (масс.) бутадиена в ХП не оказывает влияния на кинетику процесса полимеризации и качество получаемого каучука. Однако примеси бутадиена в ВА частично гидрохлорируются в условиях синтеза ХП с образованием 2-хлор-3-бутена, омыляемый хлор которого образует соли в условиях эмульсионной полимеризации, снижая щелочность и коллоидную стабильность эмульсии.

При взаимодействии смеси ацетилена, ВА и CO_2 с твердыми солями меди (I) было установлено ускоряющее действие двуокиси углерода на образование и взрывной распад ацетиленидов и винилацетиленидов меди, что служило основанием для ограничения содержания окиси и двуокиси углерода в пиролизном ацетилене до 0,2%.

На основании полученных данных было установлено допустимое содержание примесей в пиролизном ацетилене, обеспечивающее нормальное протекание каталитических процессов синтеза ВА и ХП и получение каучуков и латексов, удовлетворяющих требованиям резинотехнической, кабельной промышленности и других потребителей.

Состав ацетилена (в %) должен удовлетворять следующим требованиям:

Ацетилен	99,4	Метилацетилен	0,27
Кислород, не более	0,005	Окись + двуокись углерода	0,2
Диацетилен	0,003	Винилацетилен	0,006
Бутадиен	0,016		

Наиболее технически важным производным ВА является хлоропрен.

В литературе описан периодический способ гидрохлорирования ВА, который производится взаимодействием ВА с раствором $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в концентрированной соляной кислоте [25].

Однако периодический метод не удовлетворяет требованиям, необходимым для осуществления синтеза хлоропрена в крупном промышленном масштабе, вследствие низкой производительности и образования значительных количеств 2,4-дихлор-2-бутена (10—12%) и других побочных продуктов (димера ХП и низкомолекулярных полимеров 3—4%).

В Советском Союзе в результате исследований, проведенных во ВНИИСК и ЦНИЛ Ереванского завода, был разработан оригинальный и простой способ гидрохлорирования ВА непрерывным методом в адиабатических условиях. Постоянство температуры реакции обеспечивается за счет теплоты испарения ВА, подаваемого частично в жидкой фазе, и путем проведения реакции при небольшой глубине конверсии, с отводом продуктов реакции в паровой фазе.

Проведение процесса в адиабатическом режиме позволило применять железные реакторы, защищенные кислотостойкими плитками [26, 27].

Наряду с усовершенствованием технологического оформления процесса было изучено влияние ряда факторов на выход хлоропрена и побочных продуктов: состава катализатора и соотношения отдельных компонентов каталитического раствора, их концентраций и кинетические параметры процесса: температура, время контакта ВА с раствором катализатора, величина конверсии и др. [28].

При взаимодействии ВА с раствором катализатора (CuCl , соляная кислота, NH_4Cl или гидрохлориды аминов) возможно образование ряда хлорпроизводных: хлоропрена, 4-хлор-1,2-бутадиена, 2,4-дихлор-2-бутена, а также других побочных продуктов (рис. 6 и 7).

Была исследована кинетика реакции гидрохлорирования ВА: образование ХП, дихлорбутена и метилвинилкетона (рис. 6, 7) и выведено эмпирическое уравнение скорости этой реакции.

Для подбора состава катализатора и условий реакции, обеспечивающих возможность уменьшения количества образующихся побочных продуктов и для направления реакции в сторону образования хлоропрена, свободного от ряда примесей, от которых его трудно очистить ректификацией (в частности, метилвинилкетона, примеси которого в хлоропрене приводят к получению низкомолекулярных соединений и способствуют сшиванию полимера), необходимо было изучить механизм реакции гидрохлорирования как основного продукта — хлоропрена, так и побочных соединений. По схеме реакции, предложенной Карозерсом и Берхетом [29], при взаимодействии ВА с хлористым водородом в солянокислом рас-

творе хлорида меди (I) первичным продуктом реакции является 4-хлор-1,2-бутадиен, который под влиянием CuCl изомеризуется в 2-хлор-1,3-бутадиен [30]. Однако при этом не учитывается влияние CuCl на первой стадии реакции присоединения HCl к ВА. Между тем, было показано [31], что в отсутствие CuCl образование 4-хлор-1,2-бутадиена протекает весьма медленно, причем одновременно образуются хлоропрен и 2,4-дихлор-2-бутен. Это дает основание полагать, что гидрохлорирование ВА происходит путем образования промежуточных КС ВА с CuCl и HCl . Возможность образования таких КС была показана ранее [32].

Данные о механизме гидрохлорирования ВА изложены в статьях [33—35]. На основании этих данных присоединение HCl к ВА в отсутствие CuCl происходит параллельно в положения 1,2- и 1,4-. Такое же направление присоединения имеет место при взаимодействии ВА с HCl в растворах концентрированной HCl (20—47%) в отсутствие CuCl . Изомеризация 4-хлор-1,2-бутадиена в хлоропрен происходит путем его взаимодействия с анионом CuCl_2^- с образованием координационных связей. Механизм и кинетика изомеризации 2-хлор-1,2-бутадиена в хлоропрен описаны в статье [35].

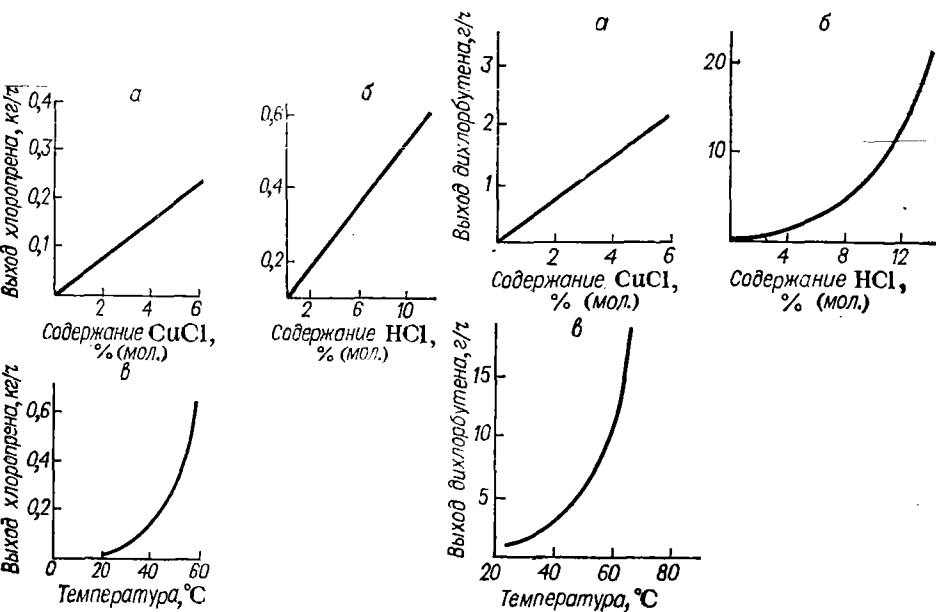


Рис. 6

Выход хлоропрена на 1 кг катализатора в зависимости от содержания в катализаторе CuCl (а), HCl (б) и температуры (в).

Рис. 7

Выход дихлорбутена на 1 кг катализатора в зависимости от содержания в катализаторе CuCl (а), HCl (б) и температуры (в).

Установлено, что скорость образования ХП прямо пропорциональна первой степени концентрации HCl и CuCl , а скорость образования 2,4-дихлор-2-бутена прямо пропорциональна второй степени концентрации HCl и первой степени концентрации CuCl . Отсюда следует, что на образование дихлорида особенно большое влияние оказывает повышение концентрации HCl . Между тем, для повышения концентрации CuCl необходимо повысить и концентрацию HCl . Было найдено, что можно повысить растворимость CuCl до $30 \pm 4\%$ при пониженных концентрациях HCl ($10 \pm 2\%$) путем замены HCl на гидрохлорид монометиламина или этаноламина [36].

На основании этих данных был предложен катализатор измененного состава, который позволил повысить выход хлоропрена до 94% [28, 37]. Несмотря на значительно большую селективность указанного катализатора [38, 39], при гидрохлорировании ВА образуется многокомпонентная смесь следующего состава, % (масс.):

Хлоропрен	99,3	Ацетальдегид	0,05
ВА	0,15	4-Хлорбутадиен-1,2	0,20
2,4-Дихлор-2-бутен	0,15	Вода и HCl	0,10
Метилвинилкетон	0,05		

В связи с жесткими требованиями, предъявляемыми к чистоте хлоропрена, была разработана оптимальная схема полного разделения всех продуктов гидрохлорирования и получения ХП высокой чистоты — 99,95% [37]. Осуществление рациональной схемы разделения продуктов гидрохлорирования ВА и выделения ХП высокой чистоты встречалось с большими затруднениями из-за образования хрящевидного ω -полимера [38, 39, 40], который вызы-

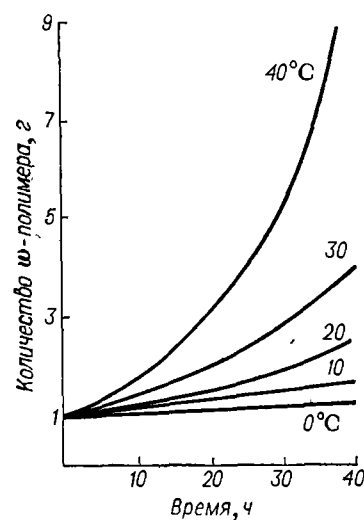


Рис. 8

Скорости образования ω -полимера хлоропрена во времени при различных температурах.

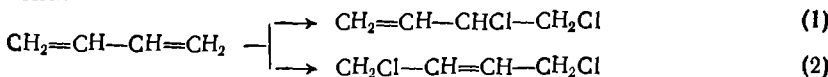
вал за короткий период эксплуатации забивку аппаратуры и коммуникации. Скорость образования ω -полимера ХП при различных температурах показана на рис. 8.

Согласно представлениям об ингибировании свободнорадикального процесса образования ω -полимера стабильными радикалами [40—41], разработан способ эффективного подавления образования и роста ω -полимера хлоропрена. Применение этих стабилизаторов позволило увеличить цикл непрерывной работы ректификационных колонн в 2—3 раза и увеличить безопасность работы в этой стадии процесса.

СИНТЕЗ ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА И ФРАКЦИИ C_4 ГАЗОВ ПИРОЛИЗА НЕФТИ

Синтез хлоропрена из ацетиленов, несмотря на значительное усовершенствование технологических процессов, все же является пожаро- и взрывоопасным. Поэтому в последние годы усиленно развивается за рубежом производство хлоропрена на основе бутадиена. Это вызвано также значительным удешевлением бутадиена в связи с развитием процесса его получения из газов пиролиза нефти. Возможность синтеза хлоропрена из бутадиена через стадию 3,4-дихлор-1-бутена была впервые установлена в ЦНИИЛ Опытного завода «литер С» в 1936—1938 гг. [42]. Однако осуществить этот способ в опытно-промышленном масштабе было нецелесообразно в связи с высокой стоимостью бутадиена.

Синтез хлоропрена из бутадиена через 3,4-дихлор-1-бутен был осуществлен впервые во Франции фирмой «Дистижилль SA» в 1966 г. на основе английского патента [43]. Хлоропрен из бутадиена получают парофазным хлорированием при высокой температуре, причем образуется смесь 3,4-дихлор-1-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена:



Так как 2-хлор-1,3-бутадиен образуется только при отщеплении HCl от 3,4-дихлор-1-бутена, а из 1,4-дихлор-2-бутена получается 1-хлор-1,3-бутадиен, то проводится каталитическая изомеризация соединения (2) в (1) путем нагревания в присутствии солей меди (II) с последующим фракционированием продуктов изомерного превращения и выделением в качестве основного продукта 3,4-дихлор-1-бутена. Путем отщепления от него HCl растворами NaOH получают хлоропрен, содержащий незначительные примеси 1-хлор-1,3-бутадиена (<1%) и ацетальдегида (<0,2%).

Наряду с основными продуктами в процессе хлорирования бутадиена образуются побочные продукты — тетрахлорбутан и др.

Во ВНИИполимер проведены работы по жидкофазному хлорированию бутадиена при низкой температуре ($0 \div -5^\circ\text{C}$). Показано, что в выбранных условиях хлорирование протекает более

избирательно в направлении образования 3,4-дихлор-1-бутена. Проводятся также работы по утилизации тетрахлорбутана и других побочных продуктов для получения на их основе новых мономеров и полимеров. Разрабатывается рациональная схема по утилизации растворов NaCl, образующихся при отщеплении HCl от 3,4-дихлор-1-бутена растворами NaOH.

Технико-экономическое сравнение методов синтеза хлоропрена из ацетилена и бутадиена показало, что при получении бутадиена из фракции C₄ пиролиза нефтяного сырья второй способ может быть вполне конкурентноспособным с первым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nienuland J. A., Calcott W. S., Downinay F. S. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4197.
2. Клебанский А. Л., Цюрих Л. Г., Долгопольский И. М. Изв. АН СССР. ОХН, 1935, № 2, с. 189—227.
3. Клебанский А. Л., Долгопольский И. М. В кн.: Совпрен, Главкаучук, 1938, с. 3—28.
4. Долгопольский И. М., Добромильская И. М. Труды Опытного завода «литер С», с. 27—31.
Долгопольский И. М., Добромильская И. М., Подкопаева К. Н. ЖПХ, 1946, № 12, с. 1281—1290; Долгопольский И. М., Барташев В. А. Труды Опытного завода «литер С», М., 1938, с. 38—52; ЖПХ, 1946, т. 19, с. 1281—1302.
5. Долгопольский И. М., Доблер З. Ф. ЖПХ, 1958, т. 31, № 6, с. 911—918.
6. Клебанский А. Л., Драницина У. А., Добромильская И. М. ДАН СССР, 1935, № 3—4, с. 229—236.
7. Долгопольский И. М., Добромильская И. М., ЖОХ, 1947, т. 17, с. 1695—1698.
8. Долгопольский И. М., Добромильская И. М., ЖОХ, 1947, т. 17, с. 1111—1115.
9. Сукиасян А. Г., Вартамян В. С., Мурадян К. Г. «Труды ВНИИполимер», 1970, вып. 3, с. 78.
10. Клебанский А. Л., Доблер З. Ф. «Труды ВНИИСК», 1948, вып. 16, с. 50—80; 80—98.
11. Chavastelon R. C. г., 1900, v. 130, p. 1764.
12. Цюрих Л. Г., Гинзбург А. А. ЖОХ, 1935, т. 5, с. 1468—1478.
13. Клебанский А. Л., Долгопольский И. М., Доблер З. Ф. ДАН СССР, 1957, т. 114, № 2, с. 323—326; ЖПХ, 1960, т. 33, с. 931—934; ЖОХ, 1963, т. 33, № 4, с. 1074—1081.
14. Долгопольский И. М., Клебанский А. Л., Доблер З. Ф. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 33; 195; 209; 283.
15. Долгопольский И. М., Клебанский А. Л., Доблер З. Ф. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 975—980; 1963, т. 36, с. 161, 395; ЖОХ, 1963, т. 33, с. 1074—1078.
16. Клебанский А. Л., Аскинази Е. Г., Гуревич П. И. и др. «Труды ГИПХ», 1947, вып. 38, с. 42—116.
17. Долгопольский И. М., Клебанский А. Л., Красинская Д. М. ЖПХ, 1958, т. 31, с. 1403—1408.
18. Долгопольский И. М., Доблер З. Ф. ЖПХ, 1958, т. 31, с. 1234—1240.
19. Долгопольский И. М. Автореф. кандидатской дисс. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1943.
20. Долгопольский И. М., Лабутин А. Л., Лебедев Н. С. и др. Лак этиноль. Л., Госхимиздат, 1968, с. 68.
21. Антонова В. Н., Ланидус В. С. Производство ацетилена. М., «Химия», 1970.
22. Карапетян Н. Г., Тарханян А. С., Любимова А. Н. и др. Арм. хим. ж., 1967, № 20, с. 553—558.
23. Любимова А. Н., Тарханян А. С., Погосян А. К. Арм. хим. ж., 1968, № 21, с. 531; 718.

24. Любимова А. Н., Тарханян А. С., Погосян А. К., Осипова М. А. Арм. хим. ж., 1969, № 22, с. 1045—1046.
25. Carothers W. H., William S. J., Collins A. M. J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4203.
26. Клебанский А. Л., Долгопольский И. М. Сборник трудов Опытного завода «литер С», Главкаучук, 1938, с. 3—29.
27. Меликян Р. А. «Труды ВНИИСК». М., НТИ Гипрокаучука, 1958, вып. 8, с. 228—254.
28. Долгопольский И. М., Тренке Ю. В. «Труды ВНИИСК». М., НТИ Гипрокаучука, 1958, вып. 8, с. 180—192.
29. Carothers W. H., Berchet C. J. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 86 и 2807.
30. Carothers W. H., Berchet C. J., Collins A. M. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 4066—4070.
31. Долгопольский И. М., Тренке Ю. В. ЖОХ, 1963, т. 33, с. 773—777.
32. Долгопольский И. М., Блюменталь М. Х. ЖОХ, 1959, т. 29, с. 2512—2517.
33. Kiang-Schu-chang, Tehsha J. A. ZBl., 1935, S. 3260; Морозов И. С., Уставщикова Г. В. Изв. АН СССР. ОХН, 1944, т. 6, с. 451; Чалтыкян О. А. ЖОХ, 1948, т. 18, с. 1626.
34. Meerwein. Lieb. Ann., 1927, Bd. 433, S. 227.
Angew Chem., 1926, Bd. 39, S. 1191; Ber., 1928, Bd. 61, S. 1840.
35. Долгопольский И. М., Тренке Ю. В. ЖОХ, 1963, т. 33, с. 776.
36. Карапетян Н. Г., Гаспарян Л. А., Тарханян А. С. Авт. свид. СССР 303827, 1969.
37. Карапетян Н. Г., Кандалова В. Д., Пацюха Ю. А. и др. «Труды ВНИИполимер». Ереван, 1970, вып. 3, с. 33.
38. Carothers W. H. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4203.
39. Каргин В. А., Кабанов В. А. ЖФХ, 1958, т. 32, с. 520—527.
40. Праведников А. Н., Медведев С. С. ДАН СССР, 1955, т. 103, с. 461—464.
41. Нейман М. Б., Карапетян Н. Г., Тарханян А. С. и др. Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 7, с. 1237—1239.
42. Клебанский А. Л., Сорокина Р. М., Хавин З. Я. ЖОХ, 1947, т. 17, с. 235—252.
43. Англ. пат. 985289, 1963.

СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ C₄-ФРАКЦИЙ

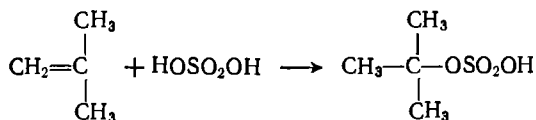
Более 70% мирового производства изобутилена используется для получения бутилкаучука, производство которого постоянно увеличивается. Изобутилен используется также для производства полиизобутилена и ряда других продуктов. При получении бутилкаучука предъявляются особые требования к чистоте изобутилена. Особенно нежелательные примеси — влага, спирты, карбонильные и другие кислородсодержащие соединения. Содержание углеводородных примесей, главным образом 1-бутена, также должно быть ограничено.

Наиболее распространенным способом получения изобутилена является выделение его из фракций C₄ газов нефтепереработки и пиролиза серной кислотой (см., например, [1, 2]).

В СССР основным сырьем являются изобутан-изобутиленовая фракция — продукт дегидрирования изобутана — и C₄-фракции, получаемые при пиролизе бензинов и сжиженных газов в производстве этилена. Первые производства предусматривали выделение изобутилена из этих фракций серной кислотой. Однако все новые производства основаны на методе выделения изобутилена с использованием ионообменных катализаторов.

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Сернокислотный метод основан на способности изобутилена реагировать с серной кислотой. Эта реакция хорошо изучена еще А. М. Бутлеровым. Взаимодействие изобутилена с серной кислотой идет с образованием сложного эфира серной кислоты и триметилкарбинола, так называемой изобутилсерной кислоты



Наряду с этой реакцией идет прямая гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола. Роль второй реакции возрастает со снижением концентрации кислоты.

Бутены нормального строения с серной кислотой реагируют значительно медленнее, чем изобутилен.

Ниже приведено отношение коэффициентов абсорбции изобутилена и *n*-бутенов [3]:

Концентрация кислоты, % (масс.)	87	80	70	58,6
Отношение коэффициентов абсорбции				
изобутилена и 1-бутена	11 ÷ 18	9 ÷ 55	38 ÷ 78	140 ÷ 185
изобутилена и 2-бутена	26 ÷ 38	22 ÷ 158	95 ÷ 135	до 390

В настоящее время известны в основном три технологических варианта серноокислительного метода.

Выделение изобутилена 60—65%-ной серной кислотой. Этот вариант был сначала реализован в США в 1941 г. [4], затем в 1943 г. в Канаде, позднее в других странах.

В СССР первое производство изобутилена по данному варианту было организовано в 1963 г. [5]. Кроме того, на заводах СК существуют установки извлечения изобутилена 60—65%-ной кислотой с целью очистки бутеновой фракции в производстве бутадиена двухстадийным дегидрированием бутана [6].

Основные стадии процесса: 1) экстракция изобутилена (двухступенчатая или трехступенчатая); 2) нейтрализация и ректификация непоглотившихся углеводородов; 3) дегазация экстракта; 4) регенерация (гидролизное разложение экстракта); 5) разделение продуктов регенерации; 6) концентрирование кислоты.

Экстракция осуществляется обычно в аппаратах с интенсивным перемешиванием. В качестве перемешивающего устройства используют пропеллерные мешалки [6], насосы-смесители [4] или инжекторы [7].

По данным Баумана и Смита [4], на первую ступень экстракции подают свежее сырье и «тощий» (0,5 моль/моль) экстракт, — температура реакции 38 °С.

На вторую ступень подают частично «исчерпанное» углеводородное сырье, свежую 65%-ную кислоту; температура 13—14 °С, общее насыщение кислоты 1,5 моль/моль, общая конверсия изобутилена 85%.

Нейтрализация и ректификация непоглотившихся углеводородов. Цель этой стадии нейтрализовать оставшуюся серную кислоту, а также алкилсульфаты. Диалкилсульфаты отмывкой раствором щелочи не разрушаются, они разрушаются при ректификации в ректификационной колонне и могут вызывать коррозию кипятильника и куба. Для устранения этого явления в колонну вводят «зашелоченные» углеводороды.

Дегазация. Удаление физически растворенных углеводородов может осуществляться несколькими способами. В промышленности получили распространение два из них: нагревание при атмосферном давлении и нагревание под вакуумом.

Регенерация. В промышленности принято разложение насыщенной серной кислоты острым паром в противоточной колонне с разбавлением кислоты. При разложении экстракта протекают, как правило, три реакции: выделение изобутилена, образование триметилкарбинола, образование полимеров изобутилена, в основном димеров и тримеров.

Разделение продуктов регенерации предусматривает конденсацию основного количества триметилкарбинола, воды и полимеров, отмывку газообразного изобутилена от триметилкарбинола и полимеров, расслаивание продуктов конденсации, к которым добавляют промывную воду, ректификацию нижнего слоя и отмывку

полимерного слоя от триметилкарбинола. В целом этот узел достаточно громоздкий и энергоемкий.

Концентрирование кислоты осуществляется упариванием при атмосферном давлении или под вакуумом. Предпочтительнее упаривание вести под вакуумом, чтобы снизить температуру и уменьшить образование кокса. Условия осуществления процесса (высокая температура — около 200°C и агрессивность среды) делают этот узел наиболее тяжелым в эксплуатации. Оборудование узла упарки кислоты изготавливается из монель-металла, тантала, графита, освинцованного металла. Почти все остальное оборудование может быть изготовлено из обычной стали.

Выделение изобутилена 50%-ной серной кислотой. Разработка этого варианта процесса осуществлена во Франции фирмой «Компани Франсез де Рафинаж (КФР)» [8].

С 1959 г. эти работы проводились также фирмой «Баджер». В 1969 г. пущено первое производство в Шотландии мощностью 100 т/сут.

Принципиальная технологическая схема процесса отличается от схемы с 60—65%-ной кислотой в основном отсутствием специального узла упарки кислоты. Регенерация изобутилена из сернокислотного экстракта проводится без разбавления кислоты. Экстракция осуществляется в аппарате колонного типа, заполненном насадкой или другими контактирующими устройствами, куда центробежным насосом подают сырье, кислоту и эмульсию из реактора. Процесс имеет следующие преимущества: высокую избирательность, отсутствие образования полимеров на стадии экстракции, исключение разбавления кислоты и ее концентрирования, возможность извлекать изобутилен из фракций, содержащих до 50% бутадиена.

Недостатки процесса: более низкая скорость экстракции и более высокая коррозионная агрессивность рабочих сред. Большая часть оборудования изготавливается из легированных сталей. Для аппаратуры, работающей в среде ненасыщенной кислоты, используются свинец, монель-металл и графит.

Несмотря на это, капитальные затраты ниже на 10—15%, чем в процессе с 65%-ной кислотой.

Выделение изобутилена 45%-ной серной кислотой. Этот процесс по разработкам фирмы «БАСФ» осуществлен в ФРГ [9]. В отличие от процессов с 65%-ной и 50%-ной кислотой процесс «БАСФ» осуществляется в газовой фазе. Получение изобутилена ведется через триметилкарбинол, выделяемый из насыщенной кислоты под вакуумом с последующей дегидратацией триметилкарбинола на окиси алюминия.

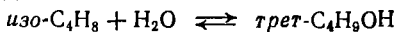
Достоинства процесса — высокая избирательность и использование тепла испарения углеводородов для снятия тепла реакции; недостатки — низкая скорость реакции и высокая коррозионная агрессивность среды.

Получаемый изобутилен имеет концентрацию 99,93%, выход диизобутилена около 1%.

В СССР наряду с работами, направленными на совершенствование сернокислотного метода выделения изобутилена, проводились широкие исследования в области создания новых промышленных процессов извлечения изобутилена из фракции C_4 , не имеющих недостатков сернокислотного процесса: из фракции C_4 через триметилкарбинол с помощью ионообменных смол, путем алкилирования фенола изобутиленом с последующим деалкилированием и извлечение низшими карбоновыми кислотами [10].

Первые два метода позволяют снизить коррозию оборудования. Метод выделения изобутилена с использованием ионообменных смол позволяет также получить изобутилен более высокой чистоты (концентрация 99,95% и выше) и практически исключает образование олигомеров изобутилена.

Метод выделения изобутилена с помощью ионообменных смол основан на обратимой реакции взаимодействия изобутилена с водой:



Эта реакция может протекать в гомогенной газовой фазе, двухфазной системе изобутилен (газ) — вода (жидкость) и в системе изобутилен (жидкость) — вода (жидкость) [11]. Процесс выделения изобутилена по данному методу состоит из двух основных стадий: 1) гидратации изобутилена в *трет*-бутиловый спирт и 2) дегидратация *трет*-бутилового спирта.

В качестве катализаторов обеих стадий процесса могут быть использованы стандартные сульфокатиониты как полимеризационного (КУ-2, амберлит IR-120, амберлит IR-200, дауэкс-50), так и конденсационного типа (КУ-1, амберлит IR-100, вофатит F и др.).

Разработка процесса выделения изобутилена с помощью катионитов в СССР проводилась в лабораторных условиях, на опытной установке [1, 12—19], а также в опытно-промышленном масштабе [22, 23].

Значительные трудности в разработке промышленной технологии данного процесса были в выборе катализатора и разработке способа его приготовления, создании конструкции дегидрататора, в подборе растворителя и эмульгатора, оптимальных режимов работы основных агрегатов и др. [1, 20].

По имевшимся в литературе сведениям конверсия изобутилена на стадии гидратации с помощью сульфокатионитов за один проход не более 50—60% [12, 13]. Для достаточно полного извлечения изобутилена (на 90—95%) требовалось несколько (до 9) последовательных ступеней извлечения. Это делало технологическую схему процесса громоздкой и повышало капиталовложения, энергозатраты и расход катализатора.

В результате исследований предложен и опробован способ прямой гидратации изоолефинов на катионитах в среде полярного растворителя, который смешивается в любых отношениях с водой

и олефином. Наличие в системе такого растворителя способствует лучшему взаимному растворению углеводов и воды и значительно повышает скорость гидратации. В качестве полярного растворителя наиболее удобным оказался этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля), который достаточно легко отделяется от трет-бутилового спирта ректификацией. Еще больший эффект был достигнут при сочетании полярного растворителя с небольшим количеством эмульгатора (неиногенного).

Этот способ позволяет осуществить реакцию практически в двухфазной системе: раствор изобутилена в воде (при наличии универсального растворителя для полярных и неполярных веществ — этилцеллозольва и иноногенного эмульгатора) и твердый катализатор. Проведение гидратации в такой системе позволило повысить конверсию изобутилена за один проход до 90—95%. Результаты по гидрагации изобутилена пиролизной фракции C_4 (очищенной от бутадиена), содержащей около 38% изобутилена, на лабораторной установке с катионитом КУ-2 (объем реактора 0,29 л) приведены ниже*:

Мольное отношение воды к углеводороду	21,2	14,7	9,75
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,86	1,86	2,10
Концентрация изобутилена в обратном газе, % (масс.)	2,45	4,38	4,65
Конверсия изобутилена, %	95,5	94,6	91,8

Аналогичные результаты были получены на опытной установке (объем катализатора 160 л). При объемной скорости подачи сырья $1,5 ч^{-1}$ (концентрация изобутилена $\sim 40\%$) катализатор без заметного снижения его активности проработал 2000 ч.

Известно, что размер зерен промышленных катионитов составляет 0,3—1,5 мм. Поэтому слой катионита в реакторах создает большое гидравлическое сопротивление. При работе реактора частицы катионита легко увлекаются потоком продукта. Для предотвращения их уноса из системы требовались сложные, к тому же дающие большое дополнительное сопротивление специальные фильтры. Эти трудности были преодолены созданием нового катализатора с заданным размером частиц. Новый ионообменный катализатор может быть изготовлен в виде частиц любой формы и размеров, что позволяет допустить большие линейные скорости потоков продукта без больших гидравлических сопротивлений и без уноса катализатора из системы. Активность, механическая прочность и другие показатели нового катализатора выше, чем у стандартного катионита КУ-2.

Процесс гидратации в выбранных условиях с использованием нового катализатора проводится при давлении 1,8—2 МПа и температуре 85—90°C.

Технологическое оформление второй стадии процесса — дегидратации трет-бутилового спирта — было разработано на осно-

* Условия процесса: температура 86—87°C, давление 2 МПа, концентрация этилцеллозольва в водном растворе 48,2% (масс.), эмульгатора 1% (масс.).

вании исследований, выполненных в лабораторных и опытных условиях [21], и проверено на опытно-промышленной установке [22]. Предложенный способ подвода тепла в зону эндотермической реакции за счет конденсации паров реагирующих продуктов [20] позволил разработать простой по конструкции и эффективный реактор. Процесс дегидратации триметилкарбинола в данном реакторе протекает в изотермических условиях, легко поддерживаемых изменением количества и состава паров, поступающих на катализатор. Слой катализатора является одновременно достаточно эффективной насадкой, на которой наряду с дегидратацией происходит ректификация смеси *трет*-бутилового спирта и воды, что позволяет поддерживать в зоне реакции высокую концентрацию спирта. Дегидратация протекает под действием того же катализатора при давлении 0,05—0,07 МПа и температуре 80—90 °С. При конверсии *трет*-бутилового спирта 98—99% съём изобутилена с 1 л катализатора составляет 0,18—0,20 кг/ч. Катализатор в данных условиях работал в течение более 5000 ч (без перегрузки) без снижения показателей. В связи с постоянным совершенствованием и увеличением производства ионитов, а также в результате проведения работ по усовершенствованию катализаторов имеются возможности повышения активности катализаторов, увеличения срока службы и повышения эффективности их использования в целом.

Условия ведения процесса гидратации позволяют в одну ступень обеспечить конверсию изобутилена 90—95%. Создание нового ионообменного, прочного и эффективного катализатора, разработка простой технологической схемы стадии дегидратации *трет*-бутилового спирта и другие усовершенствования позволили создать в целом новый конкурентноспособный промышленный процесс извлечения изобутилена из фракции С₄.

Процесс получения с помощью ионообменного катализатора высококачественного изобутилена для производства бутилкаучука в настоящее время реализован в СССР в крупнотоннажном масштабе. Он имеет более простое технологическое оформление, не имеет корродирующей среды и прост в управлении. В целом процесс более эффективен, чем серноокислотный.

Условия и показатели процесса (по проекту):

Гидратация изобутилена

Температура, °С	80—90
Давление, МПа	1,8—2,0
Объемное отношение фракция:водный раствор этил-целлозольва	1:4÷1:5
Концентрация растворителя в воде, %	30—50
Концентрация эмульгатора в воде, %	1
Объемная скорость подачи исходных продуктов, ч ⁻¹	1,5—2,0
Концентрация изобутилена в исходной фракции, %	40—45
Концентрация изобутилена в отходящей фракции, %, не более	5
Конверсия изобутилена, %	92—95
Срок службы катализатора, ч, не менее	4000

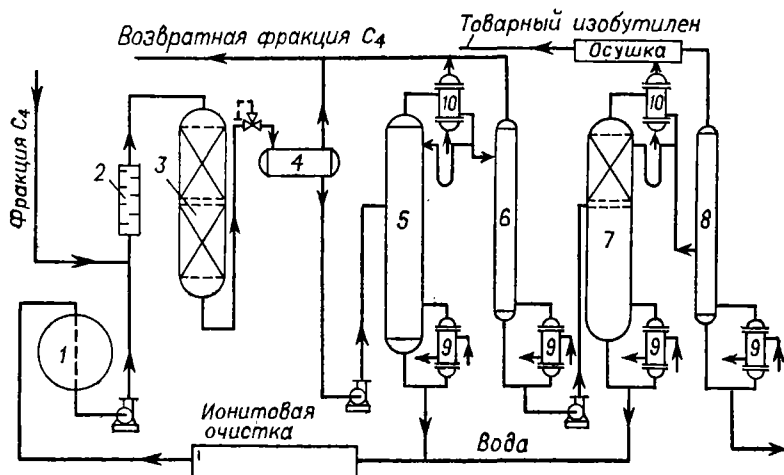
Дегидратация трет-бутилового спирта

Температура, °С	80—90
Давление, МПа	0,05—0,07
Объемная скорость подачи спирта, ч ⁻¹	0,3—0,5
Выход изобутилена на 1 л катализатора, г/ч	180
Конверсия спирта, %	98
Срок службы катализатора, ч, не менее	5000
Концентрация товарного изобутилена, %	99,95

Состав изобутилена, полученного при помощи ионообменных катализаторов, приведен ниже, % (масс.):

Изобутилен, не менее	99,95
Углеводороды C ₄ (включая бутадиен) не более	0,05
Углеводороды C ₃ , не более	0,001
Димеры изобутилена	Отсутствуют
Влага, не более	0,002
Спирты (ТМК), не более	0,005
Карбонильные соединения, не более	0,0005
Ацетиленовые углеводороды	Отсутствуют

Принципиальная технологическая схема процесса. Жидкую изобутиленсодержащую фракцию и водный раствор этилцеллозольва и эмульгатора смешивают, подогревают и подают в гидрататор — цилиндрический аппарат, заполненный катализатором (см. рисунок). Реакционные продукты из гидрататора после снижения давления с 2 до 0,5 МПа поступают в буфер-испаритель. Испарив-



Технологическая схема выделения изобутилена на ионообменных катализаторах:
 1 — емкость для водного раствора полярного растворителя; 2 — смеситель; 3 — гидрататор;
 4 — буфер-испаритель; 5, 6, 8 — ректификационные колонны; 7 — дегидратор; 9 — кипятильник;
 10 — дефлегматор.

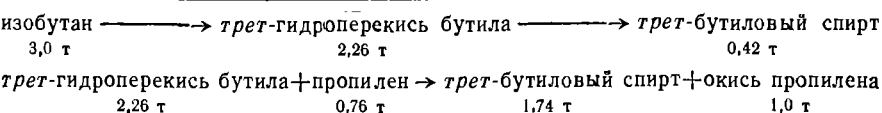
ниется в буфере непроводящие углеродороды выводятся из системы для дальнейшей переработки.

Раствор *трет*-бутилового спирта в воде и растворителе далее поступает в ректификационную колонну, из которой верхним продуктом отбирается азеотроп *трет*-бутилового спирта (88% ТБС и 12% воды). Из куба ректификационной колонны отбирается смесь воды, растворителя и эмульгатора, которые возвращаются в рецикл. Полученный азеотроп *трет*-бутилового спирта после отгонки растворенных в нем углеводородов C_4 поступает в дегидрататор.

Дегидратация проводится в реакторе колонного типа, верхняя часть которого заполнена катализатором, а нижняя представляет собой исчерпывающую часть ректификационной колонны. Из верхней части дегидрататора выводится изобутилен, который после осушки и ректификации является готовым продуктом. Воду из нижней части дегидрататора подают в рецикл. Водный раствор растворителя и воду, возвращаемую в рецикл, подвергают ионитовой очистке от ионов железа.

Гидрататор, дегидрататор, а также другое оборудование и трубопроводы, связанные с циркулирующей водой, выполняют из нержавеющей стали или покрывают антикоррозионными покрытиями для предотвращения попадания в циркулирующую воду большого количества ионов железа, которые отравляют катализатор.

Кроме сернокислотного и ионообменного к промышленным методам можно отнести процесс совместного получения окиси пропилена и изобутилена [24], осуществляемый по следующей схеме:



Дегидратацией *трет*-бутилового спирта может быть получен дешевый изобутилен высокой чистоты.

Другие методы выделения изобутилена достаточно подробно описаны в литературе (см., например, [1]), однако в промышленности они не используются или находят ограниченное применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаплиц Д. Н., Бубнова И. А., Пилипенко И. Б. и др. Промышленные методы выделения изобутилена. Аналитические и сопоставительные обзоры. Серия «Промышленность СК». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 58 с.
2. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Под ред. К. А. Кобе и Дж. Дж. Мак-Кета. Пер. с англ. и редакция И. И. Абрамсона. М., Гостоптехиздат, 1961. 278 с.
3. *Devis. J.* Am. Chem. Soc., 1928, v. 50, p. 2780; *Chuller, J.* Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 721.
4. *Baumann O. P., Smith M. R.* Petroleum Ref., 1954, v. 33, № 5, p. 156—159; *Oil a. Gas J.*, 1954, v. 53, № 21, p. 71; *Petroleum Eng.*, 1954, v. 26, № 12, p. 22.

3. Щеголь Ш. С. Техническая и экономическая информация. Серия «Промышленность нефтехимии и нефтехимические процессы». М., 1966, № 3, с. 24.
6. Мушенко Д. В., Вишневский Н. Е., Вестн. техн. и экон. инф., 1962, № 6, с. 16—20.
7. Щеголь Ш. С., Шейдаев А. Г., Прокофьев Я. Н. и др. В кн.: Всесоюзная научно-техническая конференция по проблеме «Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров для получения полимерных материалов» (Рефераты и тезисы), Ярославль, 1965, с. 40—41.
8. Valét A. M., Michaux J. P., Bellec J. J. e. a. Hydrocarbon Processing, 1962, v. 41, № 5, p. 119—123; Chem. Week, 1969, v. 104, № 12, p. 95; Chem. Age, 1969, v. 99, № 2590, p. 20.
9. Kröper H., Scheiner K., Weitz H. M. Hydrocarbon Processing, 1969, v. 48, № 9, p. 195—198.
10. Авт. свид. СССР 150109, 1961; Бюлл. изобр., 1962, № 18; 191507, 1963; Бюлл. изобр., 1967, № 4; 283984, 1968; Бюлл. изобр., 1970, № 32.
11. Чаплиц Д. Н., Самохвалова К. Д., Тюрчев Я. Я. Хим. пром., 1965, № 9, с. 653—655.
12. Меняйло А. Т., Клименко М. Я., Верховская З. Н. и др. В кн.: Синтез спиртов и органических продуктов на основе нефтяных углеводов. Труды НИИСС, 1960, вып. 2, с. 226—238.
13. Клименко М. Я., Верховская З. Н., Меняйло А. Т. и др. В кн.: Исследования в области синтеза органических продуктов на основе нефтяных углеводов. Труды НИИСС, 1961, вып. 4, с. 19—28.
14. Меняйло А. Т., Клименко М. Я., Верховская З. Н. и др. Хим. пром., 1960, № 7, с. 544—547.
15. Пилипенко И. Б., Чаплиц Д. Н., Балашов М. И. и др. В кн.: Физико-химические основы ректификации. Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова. М., 1970, с. 368—377.
16. Пилипенко И. Б., Балашов М. И., Кобяков А. К. и др. Промышленность СК, 1971, № 2, с. 3—6.
17. Бубнова И. А., Чаплиц Д. Н., Тимофеев В. С. и др. Промышленность СК, 1972, № 11, с. 3—5.
18. Бубнова И. А., Тимофеев В. С., Чаплиц Д. Н. и др. Промышленность СК, 1973, № 8, с. 1—3.
19. Чаплиц Д. Н., Пилипенко И. Б., Балашов М. И. и др. Промышленность СК, 1973, № 6, с. 3—5.
20. Авт. свид. СССР 163162, 1962; Бюлл. изобр., 1964, № 12.
21. Чаплиц Д. Н., Самохвалова К. Д., Соболев В. М. и др. Хим. пром., 1966, № 10, с. 734—736.
22. Чаплиц Д. Н., Самохвалова К. Д., Лукашов А. И. и др. Хим. пром., 1968, № 9, с. 658—660.
23. Хасанов А. С., Санников И. А., Чаплиц Д. Н. и др. Промышленность СК, 1973, № 7, с. 13—16.
24. Europ. Chem. News, 1968, v. 13, № 326, p. 29; Oil, Paint a. Rep., 1969, v. 195, № 11, p. 3.

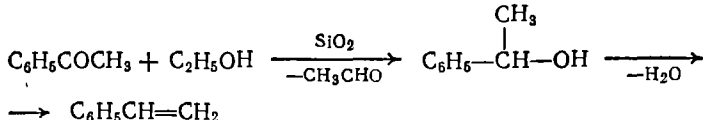
ПОЛУЧЕНИЕ СТИРОЛА И α -МЕТИЛСТИРОЛА

Стирол был впервые получен в 1831 г. из душистой бальзамной смолы, содержащей около 50% коричной кислоты. Пиролиз коричной кислоты с 1890 г. почти до конца 1920-х гг. был основным методом получения стирола. Полимер стирола был одним из первых синтетических высокомолекулярных соединений. Хорошие свойства полимеров и сополимеров стирола привели к интенсивному развитию химии стирола и созданию в 1930—1940-х гг. промышленных способов его производства [1].

Первой стадией всех известных промышленных методов получения стирола является синтез этилбензола из бензола и этилена. В подавляющем большинстве случаев, в том числе на современных предприятиях мощностью 150—600 тыс. т./год, алкилирование проводится в присутствии безводного хлорида алюминия. Однако в связи с рядом известных недостатков последнего, а также отрицательным влиянием хлоридов на процесс дегидрирования [2], некоторые зарубежные фирмы (например, «Литвин») разработали процесс алкилирования бензола с применением катализаторов на основе фторида бора.

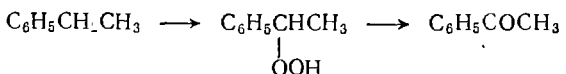
Известны способы получения стирола окислением этилбензола. В одном из них этилбензол окисляют воздухом. Реакция протекает в жидкой фазе в присутствии марганцевого катализатора. Полученная смесь ацетофенона и метилфенилкарбинола отделяется от непрореагировавшего углеводорода и побочных продуктов. Ацетофенон гидрируется на медно-хромо-железном катализаторе до метилфенилкарбинола. Последний после повторного удаления этилбензола, образующегося при восстановлении ацетофенона, дегидратируется над окисью алюминия в стирол [1].

Предложен также метод восстановления ацетофенона этиловым спиртом на силикагеле в паровой фазе при 350°C [3]:

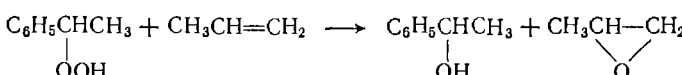


Однако более экономичен метод совместного получения стирола и эпоксисоединений, например окиси пропилена [4]. Этилбензол здесь также окисляется в жидкой фазе, но в основном до гидроперекиси, а не продуктов ее распада. По данным Эмануэля [5], гидроперекись этилбензола и соответствующий спирт реагируют с перекисными радикалами значительно быстрее исходного углеводорода. Это должно приводить к образованию значительных

количество ацетофенона даже при умеренных глубинах окисления



Перекисный кислород гидроперекиси используется для эпoxidирования пропилена. Эта реакция катализируется солями молибдена или вольфрама:



После отделения легкокипящей окиси смесь подвергается восстановлению водородом, метилфенилкарбинол отделяется от легкокипящих соединений и дегидрируется в стирол на катализаторе, сводящем к минимуму образование этилбензола и других побочных продуктов. Недостаток указанных методов — многостадийность, высокий расход этилбензола, необходимость сбыта сопутствующих продуктов, потребность в которых в разные периоды времени может существенно меняться и не соответствовать спросу на стирол. Поэтому в настоящее время основным промышленным методом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола.

Из огромного количества предложенных катализаторов для дегидрирования этилбензола промышленное применение нашли лишь около десяти. Используемый до середины 1950-х гг. в нашей стране «стирол-контакт» представлял собой смесь следующих компонентов (в %): ZnO — 80, Al_2O_3 — 5, MgO — 5, CaO — 5, K_2SO_4 — 2,5, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 2,5. Широко применявшийся в США, а затем и в других странах катализатор Шелл-105 содержал 87% окиси железа, 5% окиси хрома и 8% окиси калия [1].

В результате сотрудничества советских и чехословацких исследователей был создан катализатор, известный под маркой Р-1 [6]. На указанных катализаторах конверсия этилбензола в стирол составляла около 40% при селективности 90%. Впоследствии были созданы катализаторы КС-1 и КС-2 [7, 8], позволившие поднять конверсию в трубчатых реакторах до 50—55% и катализаторы К-22 [9] и КМС [10], которые успешно использовались также и для дегидрирования изопропилбензола в α -метилстирол [11, 12].

На отечественных заводах в адиабатических реакторах шахтного типа на катализаторе К-22 достигается конверсия 40—50% при селективности 90—87% (масс.). За счет введения межступенчатого перегревателя и проведения адиабатического дегидрирования в две ступени удается повысить конверсию этилбензола до 60% при селективности 85—86%.

В СССР были получены также еще более эффективные катализаторы К-24, К-26 и КС-2, КС-4, КС-6.

Технологическая схема дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе приведена на рисунке.

Применение комбинации катализаторов, работающих в интервале температур 660—640 °С (верх реактора), 640—600 °С (середина) и 600—570 °С (низ) позволит получить конверсии этилбензола, близкие к равновесным при селективности примерно 90%.

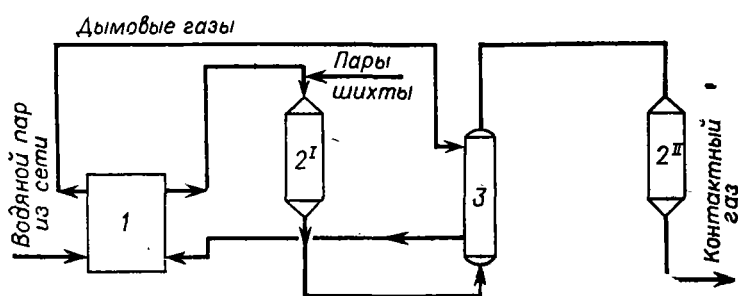
Используя известные значения термодинамических величин для реакции дегидрирования этилбензола в стирол [13], а также легко выводимое уравнение, связывающее константу равновесия с концентрацией этилбензола в исходной смеси C_0 , конверсией x , с разбавлением λ и общим давлением в системе p , можно вычислить равновесные концентрации при любых условиях:

$$K_p = \frac{x^2 p}{(C_0 - x)(C_0 + x + \lambda)}$$

Например, при $p = 0,1$ МПа, температуре 560 °С и $\lambda = 20$ (это соответствует разбавлению, применяемому на практике), $x = 0,8$, а при $p = 0,04$ МПа и 580 °С $x = 0,9$ (90%).

Существующие катализаторы дегидрирования этилбензола за счет наличия окиси калия являются саморегенерирующимися и имеют срок службы 1—2 года.

Наряду со стиролом и водородом при дегидрировании этилбензола образуются такие побочные продукты, как метан, окись и двуокись углерода, этилен, бензол, толуол, ксилолы, изопропилбензол, α - и β -метилстиролы, дибензил, стильбен, антрацен, флуорен и др. Бензол и толуол, как было доказано с помощью меченых атомов [14], возникают непосредственно из этилбензола, а также и из стирола. Они представляют собой главные побочные продукты, в основном определяющие селективность процесса. Высказывалось немало предположений о том, что реакция образования бензола и толуола является обратимой и что добавки этих углеводородов могут увеличить выход целевого продукта. Однако на практике это приводило лишь к уменьшению производительности и отравлению катализатора сопутствующими примесями.



Технологическая схема дегидрирования этилбензола в двухступенчатом реакторе:

1 — перегреватель сырья и водяного пара; 2^I, 2^{II} — реакторы; 3 — теплообменник.

Интересно отметить, что в случае дегидрирования 1,1-дифенилэтана в α -фенилстирол добавки фенилметана резко увеличивают выход целевого продукта. α -Фенилстирол образуется с выходом до 40% даже при добавке дифенилметана к дегидрируемому этилбензолу или изопропилбензолу. Однако надо иметь в виду, что дифенилметан реагирует со свободными радикалами во много раз быстрее толуола [15]. Не исключено, что эта реакция идет не только в объеме, но и на поверхности катализатора. Но так или иначе даже добавки значительных количеств более реакционноспособных, чем толуол, ксилолов не приводят к образованию винилтолуолов в концентрациях выше сотых долей процента.

o-Ксилол образуется из этилбензола в основном во внекаталитической зоне и в количестве не более 0,01% при продолжительности контакта 0,2 с и температуре 640°C. Другие изомеры за это время образоваться не успевают, в основном они поступают в систему с сырьем и подвергаются лишь частичному деметилированию. Их равновесная концентрация достигает в возвратном этилбензоле 1,5—2%. Не только *o*-ксилол, который не может быть отделен от стирола посредством обычной ректификации, но и все углеводороды, кипящие при температуре выше т. кип. этилбензола, затрудняют получение стирола высокой степени чистоты (не ниже 99,8% по криоскопии).

Для ингибирования процесса полимеризации стирола при ректификации в отечественной промышленности в настоящее время успешно применяются ингибиторы на основе диоксима *n*-хинона [16, 17]. Их применение позволило повысить качество стирола, уменьшить выход смолы и увеличить производительность оборудования. Неудачные попытки внедрения серы, широко применяемой за рубежом, видимо связаны с тем, что сера плохо ингибирует полимеризацию дивинилбензола, образующегося из-за наличия в этилбензоле диэтилбензола. Кроме того, возможно попадание в стирол-ректификат летучих сернистых соединений, образующихся при взаимодействии серы со стиролом. Наличие серы в стироле недопустимо в концентрации выше 0,001%, так как это приводит к ухудшению свойств полистирола. Применение ингибиторов на основе диоксима *n*-хинона позволяет использовать для ректификации стирола неразрезные многотарельчатые колонны и перерабатывать кубовые остатки для получения лаков, плитки для пола и т. п., что невозможно в случае ингибирования серой.

Наиболее распространенным стабилизатором для стирола является *n*-трет-бутилпирокатехин [1].

➤ Если мировое производство стирола измеряется миллионами тонн в год и оно постоянно увеличивается, то α -метилстирола производят в десятки раз меньше. Промышленный способ синтеза α -метилстирола впервые освоен в СССР [18]. Он был основан на автоокислении кумола в гидроперекись, превращении последней под действием щелочи в диметилфенилкарбинол и его дегидратации над окисью алюминия. Однако несколько лет назад указанное

производство было закрыто как менее рентабельное по сравнению со способом, основанным на каталитическом дегидрировании.

Для дегидрирования кумола в α -метилстирол используются катализаторы К-22 и КМС. Процесс протекает при температурах на 80—100 °С ниже, чем при дегидрировании этилбензола и характеризуется выходами выше 90% даже при конверсии 50—60%.

Равновесная концентрация α -метилстирола выше 90% возможна уже при 520 °С и $\lambda > 16$. На обоих катализаторах, особенно часто на К-22, проводится периодическая регенерация. Разработаны катализаторы, лишенные указанного недостатка и позволяющие в адиабатических одно- и двухступенчатых реакторах достигнуть конверсии 70 и 90% соответственно. Технологическое оформление процесса получения метилстирола аналогично процессу синтеза стирола.

В α -метилстироле, в первые годы производства, обнаруживалось до 15 примесей [19]. Выяснив пути их образования, удалось на всех отечественных заводах организовать получение мономера высокой степени чистоты.

Наиболее интересным в теоретическом и практическом отношении является тот факт, что совершенно чистый кумол при температуре выше 520 °С образует пропилбензол и β -метилстирол. Однако изомеризация не идет до равновесных концентраций, вычисленных Введенским [13]. Уже добавка 1,2—1,4% пропилбензола при 530—540 °С практически приостанавливает образование его из кумола. Это имело важное значение при предъявлении требований к сырью. Одновременно было показано, что *трет*-бутилбензол при дегидрировании чистого кумола образуется в меньшем количестве, чем изопропилбензол из этилбензола.

В отличие от стирола α -метилстирол не склонен к самопроизвольной полимеризации даже при 160—170 °С, однако он чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха в процессе хранения и даже ректификации (вследствие подсосов в систему) и сополимеризуется со стиролом и винилтолуолами, всегда содержащимися в дегидрогенизате. Поэтому применяемые ингибиторы должны одновременно подавлять полимеризацию и автоокисление. По аналогии с производством стирола в промышленности длительное время применялись лишь такие ингибиторы, как сера и гидрохинон, совершенно не предотвращающие превращение α -метилстирола в перекисные и карбонильные соединения, концентрация которых в готовом продукте нередко достигала 0,5—1%. Это сводило на нет все усилия по получению мономера высокой степени чистоты (99,5—99,8% основного вещества) за счет улучшения отделения легкокипящих (стирол, пропилбензолы) и высококипящих (бутилбензолы, β -метилстирол) углеводородов. Наличие ацетофенона и перекисей особенно нежелательно при анионной сополимеризации α -метилстирола, так как указанные соединения разрушают катализаторы.

Ни одно из доступных индивидуальных соединений не предотвращает быстрого автоокисления α -метилстирола, особенно при

высоких температурах. Наиболее удовлетворительные результаты дает смесь гидрохинона с *n*-гидроксидифениламином и тиодифениламином и, особенно, тройная композиция указанных ингибиторов [20].

Разработан также способ стабилизации α -метилстирола в процессе хранения, важным преимуществом которого является отсутствие необходимости отделения ингибитора в случае применения мономера для эмульсионной сополимеризации (он не влияет ни на кинетику процесса, ни на ММР каучука).

В настоящее время отечественные предприятия освоили выпуск α -метилстирола с содержанием основного вещества 99,7—99,9%, причем концентрация карбонильных и перекисных соединений не превышает тысячной доли процента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уитби Г. С. Синтетический каучук. Л., Госхимиздат, 1957. 988 с.
2. Пономарева А. И., Пономаренко В. И. и др. Промышленность СК, № 7, 1970, с. 16.
3. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968. 846 с.
4. Euror. Chem. News, 1969, т. 15, р. 48, 49.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. -К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965. 375 с.
6. Шаталов В. П., Великанова Л. А. Хим. пром., 1961, № 8, с. 12—13.
7. Шаталов В. П., Великанова Л. А. и др. Авт. свид. СССР 162134, 1963; Бюлл. изобр., 1964, № 9, с. 23.
8. Шаталов В. П., Великанова Л. А. и др. Авт. свид. СССР 182697, 1965; Бюлл. изобр., 1966, № 12, с. 32.
9. Котельников Г. Р. и др. Авт. свид. СССР 201335, 1967; Бюлл. изобр., 1967, № 18.
10. Шаталов В. П., Волков Р. Н. и др. Авт. свид. СССР 247922, 1967; Бюлл. изобр., 1969, № 23; с. 10.
11. Сафронов В. С., Рожков А. М. и др. Хим. пром., № 12, 1973, с. 22—23.
12. Шаталов В. П., Волков Р. Н. и др. Промышленность СК, № 7, 1972, с. 7—9.
13. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Л., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
14. Исагулянц Г. В., Волков Р. Н., Сорокина Л. Н. «Нефтехимия», 1974, т. 14, № 2, с. 193—195.
15. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966. 300 с.
16. Волков Р. Н., Титова Э. И. Авт. свид. СССР 257496, 1969; Пат. инф. Гипрокаучука, 1970, № 5, с. 35.
17. Волков Р. Н., Титова Э. И. Авт. свид. СССР 441263, 1974; Бюлл. изобр., 1974, № 32, с. 60.
18. Немцов М. С., Радченко И. И., Фишер С. Я. Хим. наука и пром., 1957, № 3, с. 306—322.
19. Волков Р. Н., Овчинникова Ю. В., Брюхно Г. С. Мономеры и высокомолекулярные соединения. Труды ВГУ, 1969, т. 73, вып. 2, с. 124—130.
20. Волков Р. Н., Титова Э. И. Авт. свид. СССР 314747, 1971; Бюлл. изобр., 1971, № 28, с. 84.

Абнетиновая кислота 245
 Агломерация латексов 593
 Азобис(изобутирогидразид) 422
 4,4'-Азобис(4-циановалериановая кис-
 лота) 421
 Акрилатные каучуки 387
 вулканизация 391
 выделение из латекса 391
 окисление 630
 получение 388
 применение 394
 свойства 80, 391
 стабилизация 389, 618
 температура стеклования 45
 Акрилаты, особенности полимеризации 388
 Акрилонитрил
 прививка на полибутадиен 429, 430
 сополимеризация
 с бутадиеном 356, 405
 с бутилакрилатом 389
 Акрин МД 633, 634
 Алкилакрилат 387
 Алкилтиоалкилакрилаты 388
 Алкоксналкилакрилат 387
 Алкофен 633, 636, 638, 643
 л-Аллилникельгалогениды 101, 183
 л-Алхлпалладийхлорид 108
 Алюминийорганические соединения 214,
 330, 331
 Америкпол 62, 195
 Антизооанты 618
 Антиоксиданты 244, 618
 ароматические амины 632
 высокомолекулярные 640, 641
 диалкилдитиокарбаматы 640
 летучесть 644
 основные типы 632
 производные л-фениленидиамина 635
 растворимость 642, 644
 свойства 642, 646
 серусодержащие 639
 типы синергических смесей 625, 626
 фенольные 622, 632

Антиоксиданты
 эфиры тиодипропионовой кислоты 640
 эфиры фосфористой кислоты 638
 Антирады 618
 Ацетилен 710
 механизм каталитической полиме-
 ризации 713
 Ацетонанил 633, 635

 Бисалкофен 633, 638, 643
 Битумы модифицированные термоэла-
 стопластами 291
 «Блоковое число» 27
 Блоксополимеры 27, 171
 альтернантные 529
 бутадиена с изопрееном 451
 диеновых и винилароматических
 углеводородов 283
 карбоксилсодержащие 397
 модифицированные 365, 437
 окисление 630
 применение 362, 366, 452
 свойства 81, 361, 437
 стабилизация 618, 630
 структура 65, 356
 температура стеклования 45, 437
 Бутадиеновые каучуки см. Полибута-
 диен
 Бутадиен-стирольные каучуки 8, 68, 84,
 243
 вулканизация 264, 267, 281
 выделение из латекса 255
 гидрирование 431
 карбоксилсодержащие 397
 молекулярное строение 57, 58, 65
 окисление 630
 полидисперсность 66
 применение 267
 производство 9, 10, 14, 243, 276
 растворные 270, 276
 свойства 263, 278
 стабилизация 638
 сушка 262

Бутадиен-стирольные каучуки
температура стеклования 45
Бутан
каталитическое дегидрирование
в бутадиен 661
в бутены 653
окислительное дегидрирование 692
надмолекулярная структура 42
силоксановые 467, 468, 496
уретановые 172, 538
Бромбутилкаучук 353
Буна 263
Бутадиен 10, 243, 244
блоксополимеры со стиролом 283
парофазное хлорирование 721
полимеризация 141, 183
закономерности 176
катализаторы 98, 179, 180, 415
щелочными металлами 10, 127,
179, 270, 415
производство 15, 652, 661, 664, 681,
692
сополимеризация
с акрилонитрилом 356, 405
со стиролом 243, 270, 405
теломеризация со стиролом 427
Бутадиен- α -метилстирольные каучуки
243
вулканизация 264, 265
выделение из латекса 265
карбоксилсодержащие 397
применение 267
производство 243
свойства 263
стабилизация 618
сушка 262
Бутадиен-нитрильные каучуки 69, 77,
356
ассортимент 361
вулканизация 362
выделение из латекса 360
Бутен(ы) 345
катализаторы дегидрирования 659,
683
окислительное дегидрирование 691
Бутилакрилат 388
сополимеризация с акрилонитри-
лом 389
Бутиленгликоль, молекулярные харак-
теристики 525
Бутилкаучук 8, 63, 84, 237, 294, 342
вулканизация 349, 350
газопроницаемость пленок 495
галогенированный 352
деструкция 435, 437
озонолиз 428
окисление 630
производство 9, 347, 354
свойства 349
стабилизация 618, 630
температура стеклования 45

Бутиллитий 284
трет-Бутиловый спирт, дегидратация
730
Вальцевание 79
Вайтон 503, 518
Версен-Fe-3 250, 251
Винилацетилен 710
гидрохлорирование 718
Время релаксации 40
Вулканизаты 84, 85
акрилатные 392
бутадиен- α -метилстирольные 264,
267
бутадиен-нитрильные 362
бутадиен-стирольные 264, 267, 281
бутилкаучука 350
жидких полибутадиенов 444, 447
карбоксилсодержащих каучуков
399, 400
полиизобутиленовые 339
полиизопреновые 231
полисульфидные 565
пропиленоксидные 578
силоксановые 489, 497, 511
сложноэфирных каучуков 406
фторкаучуков 504, 510, 517
эпихлоргидриновые 580
этилен-пропиленовые 314
Вулканизация каучуков 83, 88, 399, 406,
505
акрилатных 391
бутадиен- α -метилстирольных 264,
265
бутадиен-нитрильных 362
бутадиен-стирольных 264, 267, 281
бутилкаучука 349, 350
жидких 443
карбоксилсодержащих 399
полибутадиенов 190
полиизобутиленов 339
полиизопренов 231
полисульфидных 561, 565
полиуретанов 530
пропиленоксидных 577
фторкаучуков 504, 510, 517
эпихлоргидриновых 580
этилен-пропиленовых 312
Вулканизирующие агенты 400, 489, 505,
515, 517
Высокополимеры, растворимость 33, 35,
см. также Полимеры, Эластомеры,
Сополимеры
Высокоэластичность 18, 48
Вязкость
по Мунн 81
удельная 23
характеристическая 22, 35
эффективная 51
Вулколлан 532

- 1,4-Гексациен 303
 Гексаметилендиамин, конденсация с полибутадиеном 431
 1,6-Гексаметилендиизоцианат 526
 Гелеобразование 443
 Гель-фракция 62, 207
 Герметики
 полисульфидные 570
 силоксановые 490, 497
 Гидрин 580, 583
 Гидроперекись изопропилбензола (кумола) 135
 Гидрохинон 248
 Гипохлориты 239
 Гликоцидол 432
 Гомополимер(ы) 467, 579
- Даксад 245
 Дегидрирование
 каталитическое
 олефиновых углеводородов 658
 парафиновых углеводородов 652, 653
 окислительное
 катализаторы 682
 олефиновых углеводородов 681, 682
 Дегидрополиконденсация 157
 Деполимеризация 486
 Деструкция 618
 Диазоаминобензол 134
 Диацетатцеллюлоза 41
 Дибутилнафталинсульфокислоты натриевая соль 244, 358
 Диизобутилен 345
 Диизопропилксантогендисульфид 246
 Диизоцианаты 523, 526
 Диксантогенаты 427
 Дилаурилдисульфид 427
 Диметилдитиокарбамат натрия 248
 Диметилэтаноламин 432
 Диоксан(ы) 696
 Диорганодихлорсилоксаны 465
 гидролиз 466, 468
 Дипроксид 246
 Диспергаторы 244, 245
 4,4'-Дифенилметандиизоцианат 526
 Ди(β-хлорэтил)формаль 553
 Дициклопентадиен 303
 Диэтиленгликоль, молекулярные характеристики 525
 Диэтиловый эфир 417
 Дрезинат 245
- Европрен 192, 263
- Жидкие каучуки 411, 481
 вулканизация 443
 вязкость 439
 гидрирование 430
 гидроксилсодержащие 419, 435
- Жидкие каучуки
 карбоксилсодержащие 418, 438
 модификация 429
 молекулярные параметры 433
 морозостойкость 436
 озонолиз 428
 применение 453
 реакционная способность 439
 сажевые композиции 448
 свойства 425, 433, 438
 синтез 413, 419, 441, 451
 с концевыми функциональными группами 411, 413, 433, 441
 со статистическим распределением функциональных групп 451
 температура стеклования 436
- Золь-фракция 62, 207
- Изобутилен
 взаимодействие с формальдегидом 696
 гидратация 729
 механизм полимеризации 28
 получение 664, 724
 сополимеризация с изопреном 342
цис-транс-Изомерия 19, 180, 229
 Изопрен
 полимеризация
 закономерности 209
 катализаторы 99, 104, 127, 217, 415
 на катализаторах Циглера — Натта 211
 на литийорганических катализаторах 209, 415
 производство 15, 652, 661, 664, 681, 696
 сополимеризация с изобутиленом 342
 тонкая очистка 677
- Изопреновые каучуки см. Полиизопрен
 Изопрен-нитрильные каучуки 365
 Изоцианаты 526
 Ингибиторы окисления 621, 623; см. также Антиоксиданты
 Индекс течения 52
 Инициаторы 134, 135, 244, 358, 397
 азонитрильные 421, 422
 бифункциональные 421
 водорастворимые 389
 литийорганические 284
 перекисные 423, 424
 пербораты 389
 персульфаты 389
- Инициирование 134, 153, 176
 Интен 57, 189
 Итол 263
 Иономеры 530
- Каландрование 79
 Канифоль 244, 245

Карбоксилсодержащие каучуки 397

вулканизация 399

получение 397

применение 403

стабилизация 618

Карбораисилоксаны 464, 468

Карифлекс 57, 195, 263

Каром 263

Катализаторы

алюмохромовые 653

бифункциональные металлоорганические 413

висмут-молибденовые 684

гидрирования 431

дегидрирования

олефиновых углеводородов
658, 682парафиновых углеводородов
653, 656, 660, 692

этилбензола 734

ионообменные 727

литийорганические 209, 284, 414

модификация 300

окисления каучуков 628

полимеризации

окиси пропилена 574, 575

циклоолефинов 318

циклосилоксанов 473

реактивация 300

сополимеризации этилена с пропиленом 294

Фриделя — Крафтса 328

Циглера — Натта 98, 99, 180, 211,
294, 300, 331

щелочные металлы 179

яды 213

Каучук(и) см. Акрилатные каучуки, Бутадиен-стирольные каучуки и т. п., а также Эластомеры, Полимеры и Соплимеры

бензомаслостойкие 62

вулканизация 83, 265, 266

вязкоупругие свойства 79, 88

деструкция 619

кремнийорганические 8, 14, 45, 462;
см. также Силоксановые каучуки

кристаллизация 46

литийбутадиеновый 11, 189

маслонаполненные 191, 193, 263,
265

маслосаженаполненные 263

микроструктура полимерных цепей 19

модифицированные 225

молекулярная структура 54

морозостойкие 11, 62, 511

на основе органических оксидов 574

на основе эпихлоргидрина 579

пластикация 76, 77

пластичность 82

пласто-эластические показатели 80

Каучук(и)

полибутадиеновый 8, 45, 176; см.

Полибутадиены

полидисперсность 66, 90

полиизопреновый 8, 45, 200; см. Полиизопрены

полимеризационноспособные 411

порошкообразные 94

преполимеры 411, 530

производство 9, 294, 342

разветвленность 65

растворные 13, 45, 62, 270

регулярность строения цепи 47, 91

реология 50

сажениполненные 263

со сложными группами 405

специального назначения 8, 552,
579, 710

стабилизация 618

стереорегулярные 12, 59, 225

структурирование 619

телехелатные 411

температура стеклования 45, 90

уретановые 8, 45; см. Полиуретаны

ускорители вулканизации 266

фторсодержащие 14, 501; см. Фторкаучуки

эмульсионные 10, 11, 63, 397, 406,
453

Кислоты Льюиса 100, 524

Коагуляты 244

Коагуляция латексов 255, 256, 360, 398,
593

Компаунды на основе силоксановых каучуков 490, 497

Конфигурация 29

Конформация 29

Коэффициент

деструкции 197

морозостойкости 91

полидисперсности сополимеров 27

разветвления 167

Кремнийорганические каучуки см. Силоксановые каучуки

Кристаллизация, отличие от стеклования 46

Критическая концентрация мицеллообразования 144, 245

Лактопрен 388

Латексы 14, 586, 602

агломерация 593

акрилатные 606

ассортимент 603

астаблизация 607

бутадиен-нитрильные 360, 601, 606

бутадиен-пипериленовые 612

бутадиен-стирольные 592, 603

винилиденхлоридные 606

винилпиридиновые 606

дисперсность 587

- Латексы
 карбоксилатные 606
 коагуляция 255, 256, 360, 398, 593
 концентрирование 599
 получение 590, 600, 602
 применение 607
 термостабилизация 608
 хлоропреновые 607, 612
- Лейканол 245
- Литийалкилы 272
- Макромолекулы
 молекулярная подвижность 39
 определение размеров 35
- Макрорадикал 142
- Мастики на основе бутадиен-стироль-
 ных термоэластопластов 291
- Меркаптаны 373
 механизм регулирующего действия
 247
- Метакрилаты 405
- Метакриловая кислота 397, 398
 эфиры 405
- 3-Метил-1,3-бутандиол 699
 каталитическое расщепление 705
 синтез 704
- α -Метилстирол 243, 244
 антиоксиданты 737
 производство 16, 733, 736
 сополимеризация с бутадиеном 405
- Микроблоки 57, 279
- Микрогель 26, 67, 87
 схема образования частиц 55
- Микроструктура 44
- Модификаторы сополимеризации сти-
 рола и бутадиена 272
- Молекулярная масса 21, 22
 влияние условий полимеризации
 54, 212
 критическая 84
 методы определения 22
 регулирования 304, 334
 регуляторы 244, 246, 276, 373
- Молекулярно-массовое распределение
 21, 54
 блоксополимеров 58
 жидких каучуков 434
 полибутадиенов 56, 188, 196
 полиизопренов 57, 61
 поликонденсационных полимеров
 168
 пропиленоксидных каучуков 575
 регуляторы 244, 246, 276
 силоксановых каучуков 484
- Молекулярные цепи 24, 29, 31, 44, 47
- Наирит 368 см. Хлоропреновый каучук
- Натуральный каучук 8, 9, 74, 75, 226
 газопроницаемость пленок 495
 окисление 620, 628
- Натуральный каучук
 энергия когезии 226
- 1,5-Нафтилендиизоцианат 526
- Некаль 244, 358
- Неозон Д 380, 627, 633, 643
- Нитрозан К 288
- Норборнен, производные 303
- Озонолиз 428
- Окисление 225
- n*-Оксинеозон 643
- Октаметилциклотетрасилоксан 468
- Олигомеры 429, 523
- Органосиланы бифункциональные 465
- Пенорезины 610
- Перекись бензонла 135
- Персульфат калия 135
- Перфторалкилентриазинные каучуки
 514, 518
- Перфторметилвиниловый эфир 508
- Перфторпропилвиниловый эфир 509
- Пластификаторы 93
- Плиофильм 225
- Плиоформ 225
- Поверхностно-активные вещества 144,
 255, 397, 596
- Подвулканизация 402
- Полиакрилонитрил 41
- Полиалкенамеры 62, 317
 применение 325
 свойства 321
- Полиамиды 156, 172
- Полибутадиен(ы) 7, 56, 59, 68, 84, 176;
 см. также 1,2-Полибутадиен, *цис*-
 1,4-Полибутадиен, *транс*-1,4-Полибу-
 тадиен
 ацилирование 431
 вулканизация 190
 гидрирование 431
 жидкие 417, 431, 437, 451
 ингибиторы окисления 625
 карбоксилсодержащие 397
 конденсация с гексаметиленди-
 амином 431
 коэффициент деструкции 197
 маслonaполненный 191, 193
 металлизирование 239
 микроструктура 417
 модификация 225, 239, 429
 молекулярная масса 56, 196, 437
 молекулярно-массовое распределе-
 ние 56, 188, 196
 полидисперсность 56, 196
 применение 453
 производство 8, 15, 183
 разветвленность 65
 свойства 186, 188, 425, 437
 сополимер с акрилонитрилом 430
 со сложнoэфирными группами 405

- Полибутадие(ы)
 стабилизация 618, 630
 структура 177, 179, 185
 температура стеклования 45, 437, 451
 торговые марки 186
- 1,2-Полибутадие 180, 181, 187
 структурирование 619
- цис*-1,4-Полибутадие 12, 51, 77, 92, 99, 176, 453
 когезионная прочность резиновых смесей 75
 модификация 225
 молекулярные параметры 59, 60
 озонолиз 428
 окисление 630
 стабилизация 618, 630
 температура стеклования 45
- транс*-1,4-Полибутадие 100, 176
- Полибутадиедиолы 455
 низкомолекулярные 423
- Полибутен-1 69
- Полидиендиолы
 свойства 430
 температуры стеклования 451
- Полидиметилдифенилсилоксаны 69
- Полидиметилсилоксан(ы) 51, 69, 464
 газопроницаемость пленок 495
- Полидисперсность 21, 27, 56, 66
- Полиизобутилен 51, 69, 328
 вулканизация 339
 применение 337, 340
 производство 334
 свойства 336, 437
- Полиизопрен(ы) 8, 51, 56, 59, 68, 200;
 см. также *цис*-1,4-Полиизопрен и *транс*-1,4-Полиизопрен
 вулканизация 231
 галогенирование 238
 гидрирование 431
 гидрогалогенирование 238
 жидкие 437
 зависимость свойств от структуры 203
 ингибиторы окисления 222, 618, 625
 карбоксилсодержащие 397
 «литиевый» 205, 206
 металлизирование 239
 микроструктура 201, 203, 209
 молекулярная масса 57, 84, 437
 молекулярно-массовое распределение 57, 61
 производство 9, 11, 15, 219
 свойства 206, 207
 стабилизация 618, 630, 638
 температура стеклования 45, 437
 «титановый» 205, 207
- цис*-1,4-Полиизопрен 12, 99, 200
 галогенирование 238
 гидрогалогенирование 238
- цис*-1,4-Полиизопрен
 зависимость свойств от структуры 203
 когезионная прочность резиновых смесей 74
 кристаллизация 234
 «литиевый» 205
 микроструктура 201
 модификация 225
 молекулярное строение 60, 61
 окисление 630
 свойства сажевых смесей 230, 231
 стабилизаторы 640
 структурирование 619
 температура стеклования 45
- транс*-1,4-Полиизопрен 102, 200, 208
 микроструктура 201
- Поликарбонаты 172, 525
- Поликонденсация
 гидролитическая 466
 гомофункциональная 466
 кинетика 162
 механизм 156
 нелинейная 165
 неравновесная 157
 равновесная 156
 регулирование молекулярной массы полимера 163
 трехмерная 165
- Полимербетоны 611
- Полимердиолы 535
 молекулярные параметры 435
 температуры стеклования 451
- Полимеризация
 анионная 56, 178, 283, 478
 в растворе 15, 54, 58, 62, 94, 101, 184, 270
 газофазная 163
 жидкофазная 183
 инициаторы 134, 135, 244, 421
 ионно-координационная 98, 180
 каталитическая 54, 98, 272, 328, 413
 катионная 178
 кинетика 151, 478
 конденсационная 156
 литиевая 56, 270, 415
 непрерывная 376
 промоторы 479
 радикальная 11, 63, 134, 141, 176, 359, 412, 419
 степень 21
 стереоспецифическая 20
 стопперы 244, 248, 504
 ступенчатая 156
 температура 249
 эмульгаторы 144, 244
 эмульсионная 15, 26, 58, 134, 146
- Полимер(ы) см. также Эластомеры
 атактические 20
 безгелевые 63
 бифункциональные 420, 430

- Полимер(ы)
 высокоэластическое состояние 39
 вязкотекучее состояние 39
 высокоупругие свойства 76
 деструкция 428
 дифференциальный состав 342
 изотактические 20
 кожеподобное состояние 40
 конденсированное состояние 39
 кристаллическое состояние 46
 надмолекулярная структура 42
 несовместимость 34
 пластикация 76
 полидисперсность 21
 растворимость 33, 35
 синдиотактические 20
 с концевыми функциональными группами 413, 419
 стабилизация 618
 старение 618
 стеклообразное состояние 40, 45
 стереорегулярные 59
 Полиметилсилоксан 31
 Полиметилфенилсилоксан 69
 Полимочевины 156
 Полиоксипропилендиолы 524
 Полиокситетраметилдиолы 524
 Полиоксиэтилен 31
 Полипентен-1 69
 цис-Полипентенамер 319, 320, 326
 транс-Полипентенамер 13, 63, 68, 77, 319
 когезионная прочность резиновых смесей 76
 свойства 321, 323
 температура стеклования 45
 Полипиперилеи 68
 Полирекомбинация 157
 Полисульфид натрия 553
 Полисульфидные каучуки 46, 552
 вулканизация 561, 565
 деструкция 556
 жидкие 558, 562
 молекулярные параметры 561
 применение 569
 свойства 557
 синтез 552
 стабилизация 618
 Политетрафторэтилен 502
 Поли-3,3,3-трифторпропилметилсилоксан 69
 Полиуретаны 156, 169, 172, 432, 439, 455, 523
 валяемые 531, 532, 546, 548
 вулканизация 530
 литьевые 528, 531, 546, 547
 модификация 538
 молекулярные параметры 537
 применение 523, 547
 производство 531
 свойства 523, 545
 синтез 523, 528
 стабилизаторы 640
 структура 534, 542
 эластомерные катионные 530
 Поли(фенилсилоксан) 69
 Полифторарилсилоксановые каучуки 468
 Полихлоропрен 68
 разветвленность 65
 температура стеклования 45
 полициклизация 157
 Полиэтилен
 высокого давления 26
 низкого давления, газопроницаемость пленок 495
 Полиэфиры 534
 Преполимеры 411, 530
 Принцип температурновременной су- перпозиции 41
 Промоторы 75
 Пропилен, сополимеризация с этиленом 294
 1,2-Пропиленгликоль 524
 Пропиленоксидный каучук 69, 574
 вулканизация 577
 молекулярно-массовое распределе- ние 575
 окисление 630
 применение 579
 свойства 577
 температура стеклования 46
 «Противонан» 178
 Противоутомители 618
 Раббон 255
 R-Растворители 32
 Реакции
 гетерофункциональной конденсации 465
 гидролитической конденсации 465
 гидрохлорирования 225
 гомофункциональной конденсации 465
 изомеризации 225
 иницирования 54, 134, 275, 415, 474
 метатезиса 320
 обрыва цепи 132, 142, 159, 329, 474
 окисления 225
 передачи (переноса) цепи 25, 64, 298, 474
 Принса 697, 698
 роста цепи 54, 140, 159, 298, 329, 415, 474
 сшивания 64
 хлорирования 225
 циклизации 225
 Регуляторы молекулярной массы 244, 246, 276, 373
 Резиновые смеси 72
 бутадиен- α -метилстирольные 266

Резиновые смеси

- бутадиен-нитрильные 362
- бутадиеновые 193
- бутадиен-стирольные 266, 279
- на основе каучуков
 - бутилкаучука 349
 - жидких 447
 - карбоксилсодержащих 402
 - пропиленоксидных 577
 - силоксановых 489
- полиизобутиленовые 339
- полиизопреновые 231

Резины 83

- акрилатные 393
- бутадиен- α -метилстирольные 264
- бутадиен-нитрильные 364
- кристаллизация 46
- литьевые 441
- на основе каучуков
 - бутилкаучука 351
 - полисульфидных 566
 - силоксановых 489
 - сложноэфирных 406
 - ТПА 323
 - фторкаучука 506, 516, 517
 - ЦПА 326
 - эпихлоргидриновых 581
- полибутадиеновые 190, 191, 195
- полиизобутиленовые 340
- свойства
 - прочностные 83
 - эластические и гистерезисные 88
- стабилизация 620
- структура 47
- тиурамные 363

Сажа 264

- белая 265
- газовая канальная 266

Светостабилизаторы 618

Силандиолы, поликонденсация 466

Силоксандиолы, поликонденсация 466

Силоксановые каучуки 462

- модификация 464
- молекулярно-массовое распределение 484
- применение 489, 496
- свойства 482
- синтез 465
- строение 462
- температура стеклования 46

Синергизм 623, 624

Синергические смеси 624

Сложноэфирные каучуки 465

Синпол 58

Смеси

- резиновые см. Резиновые смеси
- сажевые 73, 78, 230, 231

Солпрен 57, 58, 270

Солубилизация 244

Сополиконденсация 171

гетерофункциональная 467

Сополимеризация 28, 143

в растворе 270, 306

«идеальная» 143

кинетика 297

привитая под действием инициаторов 237

скорость 250

суспензионная 308

температура 249

уравнение 28

эмульсионная 63, 67, 243, 388, 397, 405

Сополимеры

альтернантные 13, 27, 45, 62, 171

бифункциональные 430

бутадиена

с акрилонитрилами 425, 451, 452

с изопреном 457

с α -метилстиролом 243

со стиролом 57, 58, 68, 243, 270, 405, 451

винилиденфторида

с гексафторпропиленом 503

с перфторметилвиниловым эфиром 508

с перфторпропилвиниловым эфиром 509

с трифторхлорэтиленом 503

изобутилена с изопреном 63, 429

кристалличность 305

молекулярная структура 27, 36

надмолекулярная структура 42

нестереорегулярные 176

окиси пропилена с аллилглицидиловым эфиром 575

окиси этилена с аллилглицидным эфиром 62

привитые 429, 445

растворимость 36

регулярно-чередующиеся 171

статистические 171, 406, 464, 467

фторсилоксановые 464

цианоалкилсилоксановые 464

эпихлоргидрина с окисью этилена 579

этилен-пропиленовые 61, 69, 294

Стабилизаторы 618

Стеклование 43, 46

Степень

поликонденсации 167

полимеризации 21

разветвленности 65

сшивания 64

Стереорегулярность 54

полиизопрена 228

Стереон 270

- Стирол 243, 244
 блоксополимеры с бутадиеном 283
 ингибиторы полимеризации 736
 полимеризация 141, 151, 153
 производство 16, 733
 сополимеризация 143, 144
 сополимеризация с бутадиеном 243, 270
 теломеризация с бутадиеном 427
 Стопперы полимеризации 244, 248
 Структурирование 443, 618
 Сульфенилхлориды 239
- Тактин 195
 Тафзен 270
 Телоген 426
 Теломеризация 426
 бутадиена и стирола 427
 Температура
 стеклования 40, 43, 45
 текучести 39
 Термопрен 225
 Термостабилизаторы 618
 Термоэластопласты
 бутадиен- α -метилстирольные 285, 286
 бутадиен-стирол- α -метилстирольные 285
 бутадиен-стирольные 58, 283, 287
 изопреп-стирольные 285, 287
 полидиенуретановые 449
 применение 290
 свойства 287
 синтез 284
 стабилизаторы 640
 уретановые 532
 Тетрагидрофуран 417
 Тетразилтиурамдисульфид 373
 Технофлор 503, 518
 Тиоакрил 394
 Тиоалкофен БМ 633, 638, 643
 Тиоколы 8, 552, 558 см. также Поли-
 сульфидные каучуки
 2,4-Толуилendiизоцианат 526
 Ө-Точка 32
 Точка гелеобразования 25, 27, 65, 166
 Триазиновые каучуки 516
 Триизоцианураты 526
 Трилон Б 250, 251
 Тринатрийфосфат 245
 Трисалкофен БД 633, 637
 Триэтаноламин 358
 Триэтиленгликоль, молекулярные ха-
 рактеристики 525
- У**
 Униден 270
 Уравнение
 Больцмана 87
 Марка — Куна — Хувинка 23, 35
 Майо — Льюиса 28
 Муни — Ривлина 49
- Уравнение
 Ньютона 50
 Оствальда — де Вила 52
 Уретдионы 526
- п*-Фениленднамины производные 633, 635
 Филпрен 192
 Флюорел 503, 518
 Форполимер 443, 564
 Фосфит НФ 633, 639
 Фторкаучук 8, 14, 501
 вулканизация 504, 510, 517
 получение 502
 применение 517
 свойства 511, 512, 517
 стабилизация 618
 температура стеклования 46
 Функциональность разветвлений 24
- Хайкар 394
 Хемосорбция 676
 Хлорбутилкаучук 353
 Хлорирование 225
 Хлоропрен 369
 непрерывный способ полимериза-
 ции 376
 получение 710, 718
 сополимеризация с другими моно-
 мерами 378
 эмульсионная полимеризация 371
 Хлоропреновый каучук 368, 710
 ассортимент 383
 выделение из латекса 382
 газопроницаемость пленок 495
 деструкция 381
 применение 383
 производство 10
 стабилизация 379, 618
 структура 368
 структурирование 379
- Цианаакрил 394
 Циклизация
 1,5,9-Циклодекатриен 319
 1,5-Циклооктадиен 319
 Циклоолефины 317
 катализаторы полимеризации 307
 механизм полимеризации 319
 Циклопентадиен 213
 Циклопентен 317
 катализаторы полимеризации 318
 механизм полимеризации 319
 Циклосилоксаны 466
 полимеризация 472
 синтез 468
 Цисден 62, 192
- Четырехбромистый углерод 427
 Четыреххлористый углерод 427

Эластомеры см. также Каучуки
 вулканизированные 283; см. Термо-
 эластопласты
 высокоэластичность 18, 48
 диенуретановые 442, 443, 456
 конденсированное состояние 39
 кристаллическое состояние 46
 микроструктура молекулярных це-
 пей 19, 44
 модифицированные диеновые 225
 молекулярная масса 21, 42, 44, 47,
 56
 молекулярная структура 56, 72, 73
 молекулярно-массовое распределе-
 ние 21
 надмолекулярная структура 42
 на основе каучуков с концевыми
 функциональными группами 441
 на основе фторированных углево-
 дородов 502
 непластифицирующиеся 76
 отличие от других типов высоко-
 молекулярных соединений 41
 параметр растворимости 41
 перфторалкилентриазинового 515,
 518
 пластифицирующиеся 76
 плотность разветвления 25
 полисульфидные 557
 природные 21
 разветвленность цепей 24
 свойства 73
 синтетические 21
 стеклование 43, 45, 46, 451
 стереорегулярные 176
 тиоуретановые 552
 триазинового 516

уретановые 523
 устойчивость к термоокислению
 488, 501
 функциональность разветвлений 24,
 434
 Эмульгаторы 144, 244, 397, 592
 ПАВ 397
 полимеризации
 акрилатов 389
 хлоропрена 371
 сополимеризации
 бутадиена с акрилонитрилом
 358
 бутадиена с α -метилстиролом
 244, 245
 бутадиена со стиролом 251
 Энергия когезии 41, 44
 Эпихлоргидриновый каучук 579, 580
 Эскапен 225
 Эскапон 225
 Этилакрилаты 388
 Этилбензол
 дегидрирование 735
 окисление 733
 Этилен, сополимеризация с пропиленом 294
 Этиленгликоль, молекулярные характе-
 ристики 525
 Этилен-пропиленовый каучук 12, 69,
 294, 512
 вулканизация 312
 молекулярные параметры 61, 62
 окисление 630
 производство 305
 свойства 311
 стабилизация 618, 630
 температура стеклования 45

Предисловие	6
Введение	8

Раздел I. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

*Е. Г. Эренбург,
И. Я. Поддубный*

Глава 1	Особенности молекулярного строения эластомеров	18

*А. В. Подалинский,
И. Я. Поддубный*

Глава 2	Физические состояния и свойства эластомеров	39

*И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский,
А. В. Подалинский, Е. Г. Эренбург*

Глава 3	Связь механизма и условий синтеза эластомеров с их молекулярной структурой. Молекулярная структура отдельных типов синтетических каучуков	54

*В. А. Гречановский,
И. Я. Поддубный*

Глава 4	Некоторые аспекты проблемы «структура—свойства эластомеров».	72

Раздел II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. А. Кормер,
М. И. Лобач*

Глава 5	Механизм стереорегулирования в процессах ионно-координационной полимеризации диеновых углеводородов	98

*И. И. Радченко, В. Н. Береснев,
М. А. Рабинерзон, С. С. Иванчев*

Глава 6	Механизм полимеризации в эмульсии	184

*Н. П. Апухтина,
Ф. Б. Новоселок*

Глава 7	Поликонденсация	186

Раздел III. КАРБОЦЕПНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

	<i>Б. Д. Бабицкий, В. А. Кроль</i>	
Глава 8	Полибутадиен	176
	<i>В. А. Кормер, В. А. Васильев</i>	
Глава 9	Полиизопрен	200
	<i>А. С. Эстрин</i>	
Глава 10	Модифицированные диеновые эластомеры	225
	<i>И. И. Радченко, В. Н. Береснев, М. А. Рабинерзон</i>	
Глава 11	Эмульсионные бутадиен-стирольные и бутадиен- α -метилстирольные каучуки	243
	<i>В. П. Шаталов, Л. В. Ковтуненко, Я. М. Розиноер, Н. Ф. Ковалев, Г. В. Холодницкая</i>	
Глава 12	Растворимые бутадиен-стирольные каучуки	270
	<i>В. П. Шаталов, Л. А. Григорьева, Я. М. Розиноер, В. П. Юдин</i>	
Глава 13	Блоксополимеры диеновых и винилароматических углеводородов со свойствами термоэластопластов	283
	<i>И. А. Лившиц К. В. Кисин</i>	
Глава 14	Сополимеры на основе этилена и пропилена	294
	<i>Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер</i>	
Глава 15	Полиалкенамеры	317
	<i>В. И. Аносов</i>	
Глава 16	Полиизобутилен	328
	<i>Я. Н. Прокофьев, Н. В. Щербакова, В. П. Бугров</i>	
Глава 17	Бутилкаучук	342
	<i>И. И. Радченко, В. Н. Береснев, М. А. Рабинерзон, Э. Я. Девириц</i>	
Глава 18	Бутадиен-нитрильные каучуки	358

*Н. Г. Карапетян, А. Л. Клебанский,
И. М. Долгопольский*

Глава 19 Хлоропреновые каучуки 368

*В. Н. Береснев, Т. Д. Хрусталева,
М. М. Фомичева*

Глава 20 Акрилатные каучуки 387

*В. Н. Береснев, Т. Д. Хрусталева,
Э. В. Зимин*

Глава 21 Карбоксилсодержащие каучуки 397

*А. И. Езриелев,
Л. В. Уткина*

Глава 22 Каучуки с реакционноспособными сложноэфирными группами 405

*Г. Н. Петров, А. Е. Калаус,
И. Б. Белов*

Глава 23 Жидкие углеводородные каучуки 411

Раздел IV. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

*Ю. А. Южелевский,
Е. Г. Каган*

Глава 24 Силоксановые каучуки 462

*С. В. Соколов,
И. М. Долгопольский*

Глава 25 Фторкаучуки 501

*Н. П. Апухтина,
Э. Н. Сотникова*

Глава 26 Уретановые эластомеры 523

*Р. А. Шляхтер,
Ф. Б. Новоселок*

Глава 27 Полисульфидные каучуки 552

*Ю. А. Горин,
В. Н. Рейх*

Глава 28 Синтетические каучуки на основе органических оксидов 574

Раздел V. ЛАТЕКСЫ

В. Л. Кузнецов

- Глава 29 Получение, свойства и применение синтетических и искусственных латексов **586**

Раздел VI. СТАБИЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

К. Б. Пиотровский

- Глава 30 Стабилизации синтетических каучуков **616**

Раздел VII. ОСНОВНЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КАУЧУКОВ

*А. Н. Бушин, Г. Р. Котельников,
Д. А. Большаков*

- Глава 31 Получение бутадиена и изопрена дегидрированием углеводородов **652**

С. Ю. Павлов

- Глава 32 Селективное извлечение основных мономеров из фракций дегидрирования и пиролиза углеводородов нефти **664**

*Г. А. Степанов,
А. Л. Цайлингольд*

- Глава 33 Получение бутадиена и изопрена окислительным дегидрированием олефиновых и парафиновых углеводородов **661**

С. К. Огородников

- Глава 34 Получение изопрена из изобутилена и формальдегида **690**

*Н. Г. Карапетян, И. М. Долгопольский,
А. Л. Клебанский*

- Глава 35 Получение винилацетилена и хлоропрена **710**

*Д. Н. Чаплиц,
В. М. Соболев*

- Глава 36 Способы выделения изобутилена из C_4 -фракций **624**

*Р. Н. Волков, В. И. Сидельникова,
Э. И. Титова*

- Глава 37 Получение стирола и α -метилстирола **733**

- Предметный указатель **739**