

МОЛОДОЙ

ISSN 2072-0297

СПЕЦВЫПУСК

Ордена Ленина и ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследова-  
тельский институт синтетического  
каучука имени академика  
С.В. Лебедева (ФГУП «НИИСК»)  
г. Санкт-Петербург

# УЧЁНЫЙ

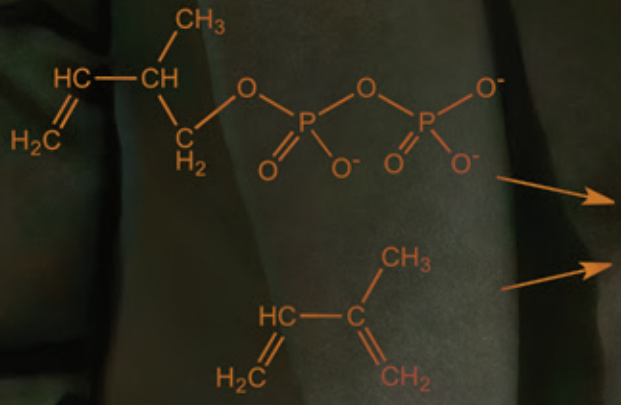
ежемесячный научный журнал



Synthetic  
rubber



13.2  
2015



ISSN 2072-0297

# Молодой учёный

Научный журнал

Выходит два раза в месяц

№ 13.2 (93.2) / 2015

## Спецвыпуск

Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева.

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

**Главный редактор:** Ахметова Галия Дуфаровна, *доктор филологических наук*

### Члены редакционной коллегии:

Ахметова Мария Николаевна, *доктор педагогических наук*

Иванова Юлия Валентиновна, *доктор философских наук*

Каленский Александр Васильевич, *доктор физико-математических наук*

Куташов Вячеслав Анатольевич, *доктор медицинских наук*

Лактионов Константин Станиславович, *доктор биологических наук*

Сараева Надежда Михайловна, *доктор психологических наук*

Авдеюк Оксана Алексеевна, *кандидат технических наук*

Айдаров Оразхан Турсункожаевич, *кандидат географических наук*

Алиева Тарана Ибрагим кызы, *кандидат химических наук*

Ахметова Валерия Валерьевна, *кандидат медицинских наук*

Брезгин Вячеслав Сергеевич, *кандидат экономических наук*

Данилов Олег Евгеньевич, *кандидат педагогических наук*

Дёмин Александр Викторович, *кандидат биологических наук*

Дядюн Кристина Владимировна, *кандидат юридических наук*

Желнова Кристина Владимировна, *кандидат экономических наук*

Жуйкова Тамара Павловна, *кандидат педагогических наук*

Жураев Хусниддин Олтинбоевич, *кандидат педагогических наук*

Игнатова Мария Александровна, *кандидат искусствоведения*

Коварда Владимир Васильевич, *кандидат физико-математических наук*

Комогорцев Максим Геннадьевич, *кандидат технических наук*

Котляров Алексей Васильевич, *кандидат геолого-минералогических наук*

Кузьмина Виолетта Михайловна, *кандидат исторических наук, кандидат психологических наук*

Кучерявенко Светлана Алексеевна, *кандидат экономических наук*

Лескова Екатерина Викторовна, *кандидат физико-математических наук*

Макеева Ирина Александровна, *кандидат педагогических наук*

Матроскина Татьяна Викторовна, *кандидат экономических наук*

Матусевич Марина Степановна, *кандидат педагогических наук*

Мусаева Ума Алиевна, *кандидат технических наук*

Насимов Мурат Орленбаевич, *кандидат политических наук*

Прончев Геннадий Борисович, *кандидат физико-математических наук*

Семахин Андрей Михайлович, *кандидат технических наук*

Сенцов Аркадий Эдуардович, *кандидат политических наук*

Сенюшкин Николай Сергеевич, *кандидат технических наук*

Титова Елена Ивановна, *кандидат педагогических наук*

Ткаченко Ирина Георгиевна, *кандидат филологических наук*

Фозилов Садриддин Файзуллаевич, *кандидат химических наук*

Яхина Асия Сергеевна, *кандидат технических наук*

Ячинова Светлана Николаевна, *кандидат педагогических наук*

## АДРЕС РЕДАКЦИИ:

420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231. E-mail: [info@moluch.ru](mailto:info@moluch.ru); <http://www.moluch.ru/>.

**Учредитель и издатель:** ООО «Издательство Молодой ученый»

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, 26

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

**Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-38059 от 11 ноября 2009 г.**

Журнал входит в систему РИНЦ (Российский индекс научного цитирования) на платформе elibrary.ru.

Журнал включен в международный каталог периодических изданий «Ulrich's Periodicals Directory».

**Ответственные редакторы:**

Кайнова Галина Анатольевна

Осянина Екатерина Игоревна

**Международный редакционный совет:**

Айрян Заруи Геворковна, кандидат филологических наук, доцент (Армения)

Арошидзе Паата Леонидович, доктор экономических наук, ассоциированный профессор (Грузия)

Атаев Загир Вагитович, кандидат географических наук, профессор (Россия)

Бидова Бэла Бертовна, доктор юридических наук, доцент (Россия)

Борисов Вячеслав Викторович, доктор педагогических наук, профессор (Украина)

Велковска Гена Цветкова, доктор экономических наук, доцент (Болгария)

Гайич Тамара, доктор экономических наук (Сербия)

Данатаров Агахан, кандидат технических наук (Туркменистан)

Данилов Александр Максимович, доктор технических наук, профессор (Россия)

Демидов Алексей Александрович, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Досманбетова Зейнегуль Рамазановна, доктор философии (PhD) по филологическим наукам (Казахстан)

Ешиев Абдыракман Молдоалиевич, доктор медицинских наук, доцент, зав. отделением (Кыргызстан)

Игисинов Нурбек Сагинбекович, доктор медицинских наук, профессор (Казахстан)

Кадыров Кутлуг-Бек Бекмурадович, кандидат педагогических наук, заместитель директора (Узбекистан)

Кайгородов Иван Борисович, кандидат физико-математических наук (Бразилия)

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия)

Козырева Ольга Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Россия)

Колпак Евгений Петрович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия)

Куташов Вячеслав Анатольевич, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Лю Цзюань, доктор филологических наук, профессор (Китай)

Малес Людмила Владимировна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Нагервадзе Марина Алиевна, доктор биологических наук, профессор (Грузия)

Нурмамедли Фазиль Алигусейн оглы, кандидат геолого-минералогических наук (Азербайджан)

Прокопьев Николай Яковлевич, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Прокофьева Марина Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Казахстан)

Рахматуллин Рафаэль Юсупович, доктор философских наук, профессор (Россия)

Ребезов Максим Борисович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Россия)

Сорока Юлия Георгиевна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Узаков Гулом Норбоевич, кандидат технических наук, доцент (Узбекистан)

Хоналиев Назарали Хоналиевич, доктор экономических наук, старший научный сотрудник (Таджикистан)

Хоссейни Амир, доктор филологических наук (Иран)

Шарипов Аскар Калиевич, доктор экономических наук, доцент (Казахстан)

**Художник:** Шишков Евгений Анатольевич

**Верстка:** Голубцов Максим Владимирович

На обложке изображен Сергей Васильевич Лебедев (1874–1934) — русский учёный-химик, основоположник промышленного способа получения синтетического каучука.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Щадилова Е. Е.</b> Сергей Васильевич Лебедев. Основные вехи жизненного пути..... 1	<b>Елфимов В. В., Аветисян А. Р., Елфимов П. В., Марков А. В., Юленец Ю. П.</b> Оптимальные размеры реакторов для проведения полимеризации изопрена в массе .....47
<b>Матвеева Л. Ю.</b> История открытия и применения каучуков..... 4	<b>Дидиченко А. П., Аветисян А. Р., Елфимов П. В.</b> Регрессия автоматизации производства промышленности синтетического каучука .....51
<b>Орлова Н. В., Матвеева Л. Ю.</b> Перспективные эпоксидные клеевые композиты для строительства .....12	<b>Попов С. В., Аветисян А. Р.</b> Размышления о современном состоянии изобретательского дела в России .....52
<b>Румянцева А. В., Глушак М. И., Клочков В. И., Курлянд С. К.</b> Получение низкомолекулярных резин на основе пропиленоксидного каучука .....19	<b>Дзема Д. В., Карцова А. А., Емельянов Г. А.</b> Синтез и оценка аналитических возможностей новых фторсодержащих полимеров методами хроматографии и капиллярного электрофореза при определении биологически активных соединений .....54
<b>Шумилов Ф. А., Хорева А. Х.</b> Особенности определения групп с лабильным протоном систем с разветвленной надмолекулярной организацией .....24	<b>Найден С. В., Меньшиков И. Н., Власов С. В., Волкова М. А.</b> Определение металлов в каучуке «Неофтон» методом масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой при микроволновой пробоподготовке .....55
<b>Хайруллин Р. Р., Матвеева Л. Ю.</b> Модифицированные дорожные битумы с улучшенными характеристиками.....27	<b>Крайник И. И., Береснев В. Н.</b> Исследование устойчивости синтетических латексов и способов повышения их стабильности в процессах эмульсионной полимеризации .....57
<b>Омельченко А. Н., Рамш А. С., Курлянд С. К.</b> Диэлектрическая спектроскопия бутадиен- нитрильных каучуков.....31	<b>Новикова Е. С., Бодрова В. С. Дроздов Б. Т., Васильев В. А.</b> Синтез стереорегулярного цис-полиизопрена: влияние природы хлорирующего соединения и условий стадии хлорирования в процессе синтеза катализатора на основе бис (2-этилгексил) фосфата неодима на его активность и свойства полимера .....61
<b>Зарева А. В.</b> Разработка составов огнезащитных материалов на основе эластомеров для электротехнических изделий и приборов .....36	<b>Левковская Е. И., Бубнова С. В., Найден С. В., Меньшиков И. Н., Васильев В. А.</b> О природе активных центров в катализаторе на основе гадолиния .....67
<b>Рудакова Е. В., Отвалко Ж. А., Фомин С. Е.</b> Исследование физико-механических свойств эпоксидно-каучуковых покрытий «холодного» отверждения с различным содержанием реакционноспособного разбавителя.....41	
<b>Феоктистова Е. С., Твердов А. И., Отвалко Ж. А., Кузьмин С. В., Горелова Е. В.</b> Влияние природы металлоорганических сокатализаторов в магниевых катализаторах на молекулярные характеристики 3,4-полиизопрена .....44	

---

<b>Калинин А. В., Мичурин Н. Д.</b> Натуральный каучук как природный нанокомпозит. Получение особо чистого натурального каучука методом экстракции протеина низкомолекулярными веществами ....72	<b>Корнеева С. А., Береснев В. Н., Мишунин С. В.</b> Исследование свойств клеевых композиций на основе термопластичных акрилатных каучуков .....80
<b>Мишунин С. В., Береснев В. Н., Корнеева С. А.</b> Усовершенствование технологических стадий производства термопластичных акрилатных каучуков на опытном заводе ФГУП «НИИСК».....77	<b>Савина Е. В., Пурцеладзе В. И., Емельянов Г. А.</b> Эластомерная композиция с повышенной адгезией на основе фторкаучука .....82



## Сергей Васильевич Лебедев. Основные вехи жизненного пути

Щадилова Екатерина Евгеньевна, заведующая аспирантурой ФГУП «НИИСК», кандидат химических наук  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука  
имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Связана история создания нашего института — ФГУП «НИИСК». Именно благодаря ему, Лебедеву С. В., наш институт появился «на свет», развивался, процветал и завоевывал признание и авторитет во всем мире. В мировой химической науке С. В. Лебедев известен как автор научной разработки и внедрения в крупном заводском масштабе одной из важнейших областей современной химической промышленности — производства синтетического каучука. Уже только одного этого выдающегося достижения было бы достаточно, чтобы причислить Лебедева к числу самых видных деятелей мировой и отечественной науки и техники. Между тем, разработка промышленного метода синтеза каучука является лишь одним из многочисленных направлений научной деятельности талантливого ученого-исследователя. Другой цикл его работ — научные исследования в области высоко- и низкотемпературной полимеризации изобутилена, — лежат в основе современных методов производства бутилкаучука, 100-октановых компонентов моторных топлив, загустителей смазочных масел, позволяющих превращать маловязкие топливные фракции нефти в высоковязкие авиационные смазочные масла.

Родился Сергей Васильевич Лебедев 13 июля (по старому стилю) 1874 г. в городе Люблине (Польша) в семье священника. Гимназическое образование он получил в Варшаве, где и увлекся химией. С. В. Лебедев окончил 1-ю Варшавскую гимназию, где сблизился с сыном Е. Е. Вагнера, знаменитого русского химика, ученика А. М. Бутлерова и А. М. Зайцева. Эта дружба стала основополагающей в выборе дальнейшего жизненного пути.

В 1895 г. будущий молодой ученый поступает на Естественное отделение Физико-математического факультета Петербургского университета. Уже на третьем курсе Лебедеву удалось стать учеником будущего академика А. Е. Фаворского, под руководством которого он блестяще выполнил дипломную работу, посвященную исследованию трихлорметил-о-метоксифенилкарбинола.

В 1899 г. С. В. Лебедев принял участие в студенческих волнениях, был арестован и выслан из Петербурга. Окончив в 1900 г. университет он временно должен был прекратить исследовательскую работу в области органической химии, поскольку, в связи с политической обста-

новкой, не мог оставаться при университете. В это время Лебедев работает на мыловаренном заводе А. М. Жукова.

С 1902 года С. В. Лебедев работает в Комиссии по исследованию рельсовой стали при Институте инженеров путей сообщения, также, он получил должность лаборанта отделения технической и аналитической химии Петербургского университета. В это время Сергей Васильевич женился, но очень неудачно. Научная работа была прервана в 1904 г. мобилизацией на военную службу. Лебедев служил прапорщиком в Финляндии. Приезжая в отпуск, он оформил развод и женился на своей кузине, художнице — Анне Петровне Остроумовой. (Анна Петровна Остроумова-Лебедева, *русская художница, представительница русского модерна, выдающийся мастер видовой гравюры*, родилась в Петербурге 5 (17) мая 1871 в семье высокопоставленного чиновника П. И. Остроумова. В юности посещала Центральное училище технического рисования барона А. Л. Штиглица (1889–1892 гг.), где ее главным наставником был В. В. Матэ; занималась также в Академии художеств (1892–1900 гг.) у Матэ, К. А. Савицкого, П. П. Чистякова и И. Е. Репина. В 1898–1899 гг. работала в парижской мастерской Дж. Уистлера. В 1905 году вышла замуж за С. В. Лебедева. Была членом объединений «Мир искусства» и «Четыре искусства». Жила и работала в Петербурге, и основной темой ее гравюр был Петербург, изображению которого она посвятила несколько десятилетий неустанный труд. Успешно выступала также как портретист и педагог, в 1918–1935 гг. преподавала в Высшем институте фотографии и фототехники и Академии художеств. Войну Остроумова-Лебедева провела в блокадном Ленинграде, не оставляя любимого дела. Скончалась А. П. Остроумова-Лебедева 5 мая 1955 года в Ленинграде).

Лебедевым С. В. в период работы в Комиссии по исследованию рельсовой стали был собран обширный материал, опубликованный в сборнике «Труды Рельсовой комиссии при Институте инженеров путей сообщения» (1905–1906 гг.). За эту работу жюри Международной выставки железнодорожного дела в Милане 2 марта 1907 г. присудило золотую медаль.

Ещё в 1902 г. Лебедев поступил на службу лаборантом в лабораторию аналитической и технической химии Петербургского университета, но исследовательская работа не производилась до второй половины 1908 г. вслед-



Рис. 1. Анна Петровна Остроумова-Лебедева

ствие двукратной поездки за границу, призыва на военную службу и множества других причин.

Лишь в 1908 г., уже 34 лет отроду, Сергей Васильевич вновь приступает к научному исследованию — полимеризации диолефиновых углеводородов, и, как оказалось, основному делу всей его жизни. Он с головой ушёл в работу, и всё в свое время подчинил интересам этой работы. Уже в 1908—1909 гг., впервые в истории создания синтетического каучука, Лебедев получил каучукоподобный термополимер из дивинила. До этого были известны только синтетические каучуки из изопрена и диизопропенила, трудно доступных высших гомологов дивинила. В последующие годы он провёл полимеризацию диолефиновых углеводородов иных типов и установил ряд положений, признанных теперь законами термополимеризации диолефиновых углеводородов. Итоги напряжённых четырёхлетних трудов были представлены на декабрьском заседании Русского физико-химического общества и опубликованы в монографии «Исследования в области полимеризации диолефиковых углеводородов» в 1912 г.

В 1913 г проходит блестящая защита его диссертации под названием — «Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов». Этот труд получил широкую известность далеко за пределами России, и в 1914 г. Российская Академия Наук присудила ему по-

четную золотую медаль и премию имени И. Д. Толстого. Таких высочайших успехов Лебедев добился за счет нестандартного подхода к существующей проблеме и широчайшего научного кругозора. На то время ему принадлежит очень смелое и революционное высказывание: «Не боясь впасть в преувеличение, можно сказать, что большинство ненасыщенных органических соединений при тех или иных условиях может полимеризоваться». Сейчас этот факт проходят в школе, тогда же это был прорыв химической науки. В результате блестяще проведенных исследований процессов полимеризации в отсутствие каких-либо посторонних веществ Сергей Васильевич установил ряд фундаментальных закономерностей термополимеризации углеводородов различного строения, являющихся основополагающими и в современной науке.

В 1914 г. Сергей Васильевич начинает читать специальный курс «Химия гетероциклических соединений» в Петербургском университете, но лишь в 1916 г., после своего избрания профессором Военно-медицинской академии по кафедре общей химии, он, уже прославленный учёный с мировым именем, смог оставить обязанности ассистента лаборатории аналитической химии университета. Эти обязанности были привлекательны только потому, что с ними была связана возможность проводить исследовательскую работу в оборудованной лаборатории.



Кафедра химии Военно-медицинской академии имела славное прошлое и пользовалась большим авторитетом. В ней работали Н.Н. Зинин и А.П. Бородин. Но с течением времени кафедра пришла в упадок, а исследовательская работа на ней почти замерла. С.В. Лебедев смог быстро восстановить оборудование кафедры и создал из преподавателей кафедры коллектив своих учеников, единомышленников и помощников в работе.

Ведя большую педагогическую работу, Лебедев с 1912 г. состоял заведующим химической части завода «Нефтегаз». С началом Первой мировой войны ему, как сотруднику этого завода, пришлось принять деятельное участие в изыскании способов получения толуола из нефти. опыты проводились им и в лаборатории, и в печах завода, сырьё же получалось разгонкой бензина на ректификационных колоннах спиртоочистительного завода в Петрограде. Исследование прошло успешно, и в 1916 г. было начато строительство большого бензолотолуолового завода на юге России. Заведывание химической частью этого завода было поручено С.В. Лебедеву.

В 1913 г. Лебедев был избран профессором Петербургского психо-неврологического института по кафедре органической химии, а с 1905 г. профессором Женского педагогического института, ныне, университета им. Герцена, в 1916 г. он был избран профессором Петроградской Военно-медицинской академии по кафедре общей химии. Однако и успешная работа на заводе, и большая педагогическая работа — всё это были для Сергея Васильевича лишь службой, зачастую весьма тягостной, чинившей препятствия настоящей исследовательской работе. Ей он отдавался с прежней страстью и темпераментом. Закончив работы по полимеризации диолефиновых углеводородов, С.В. Лебедев в 1914 г. приступил к выполнению серии замечательных исследований, посвященных полимеризации олефиновых углеводородов различных типов структуры — изобутилена, псевдобутилена, несимметричного дифенилэтилена и др. Эти, хотя и незаконченные, работы в дальнейшем получили широкие и разнообразные отклики в исследованиях как русских, так и иностранных учёных. На основе их были сделаны весьма важные теоретические обобщения и различные практические выводы.

Исследования С.В. Лебедева явились побудительным толчком для развития аналогичных исследований за границей, в результате которых возник новый промышленный процесс синтеза бензина. Работы С.В. Лебедева подсказали Б. Бруксу и другим исследователям схемы возникновения нафтеновых углеводородов из олефинов в процессах каталитической полимеризации и крекинга под давлением.

В тесной связи с исследованиями этого цикла стоят работы С.В. Лебедева по изомеризации и распаду углеводородов в присутствии флорида, а также, по каталитической гидрогенизации непредельных органических соединений. Позднее, в 1930 г., за исследования в об-

ласти каталитической гидрогенизации Лебедев получил от СНК СССР премию имени Ф.Э. Дзержинского.

В конце 1925 г. Высший Совет народного хозяйства объявил всемирный конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Сроки были весьма сжаты, а условия очень жесткие. По факту, поставлена нереализуемая задача, к 1 января 1928 г. нужно было представить образец синтетического каучука в количестве не менее 2 кг, не уступающий естественному каучуку по качеству и не превышающий стоимость последнего. Практически в это же время Лебедевым была организована исследовательская группа на базе лаборатории общей химии Военно-медицинской академии. Было предложено смело новаторское решение, основанное на следующих предположениях. Во-первых, синтетический каучук, состоящий из чистых углеводородов, не может полностью воспроизвести естественный растительный каучук, представляющей собой сложную многокомпонентную систему. Во-вторых, в качестве сырья необходимо выбрать такие продукты, производство которых широко налажено или может быть налажено в короткие сроки. Выбор пал на дивинил. Как для получения дивинила из спирта, так и для полимеризации последнего С.В. Лебедев использовал каталитические реакции. Как сказали бы сейчас, «ноу-хау» заключалось в использовании металлического натрия в качестве катализатора. Такое предложение было встречено резкой критикой и сопротивлением со стороны, как химиков, так и инженеров. Использование больших количеств натрия при повышенных температурах в среде углеводородного газа в крупных заводских масштабах пугало необычностью и новизной.

Несмотря на все трудности, точно в установленный срок, Сергей Васильевич представил в жюри конкурса 2 кг синтетического натрий-дивинильного каучука с описанием свойств и метода получения. Как и предполагалось, полученный образец по своим свойствам уступал натуральному каучуку т.е. не соответствовал одному из главных условий конкурса. Тем не менее, премия была присуждена именно рабочей группе С.В. Лебедева. Предложенный способ был единственным, премированным на конкурсе. Экспертиза показала, что выход дивинила на затраченный спирт равен 22%, вместо указанных Лебедевым в описании способа 20% (позже советскими химиками выход дивинила был доведён до 40%). Это была и победа и прорыв в науке синтетического каучука одновременно.

В 1928 г. Лебедев представил план работы, согласно которому для подготовки проектных данных и строительству опытного завода требовалось три года, фактически этот срок был сокращен до 8 месяцев. Сергей Васильевич был руководителем и вдохновителем всех работ лаборатории и завода. Этой работе он отдавал все свои силы и весь энтузиазм, считая, что уже «участие в грандиозном развёртывании промышленности синтетического каучука есть награда, так как величайшее счастье видеть свою мысль превращённой в живое дело такой грандиоз-

ности» (цитат из речи С. В. Лебедева при получении ордена Ленина).

С осени 1930 г. в Ленинграде на Опытном заводе начались систематические работы по изучению свойств нитрий-дивинильного каучука и по приготовлению из него резины. Вскоре эксплуатационными испытаниями была доказана высокая техническая ценность изделий из синтетического каучука. Параллельно со строительством завода, в лаборатории разрабатывались рецептуры резиновых смесей и технологии получения резиновых изделий. И уже в январе 1931 г. была получена первая крупная партия (260 кг) синтетического каучука. Из этой партии было получено множество изделий, в том числе, автомобильные шины, выдержавшие эксплуатационные испытания в 20 000 км.

Весной 1931 г. началось проектирование первого крупного завода по производству синтетического каучука, а в течение трех лет в эксплуатацию были введены еще три. Это был момент рождения и стремительного расцвета советской крупнотоннажной промышленности органического синтеза.

Работы Лебедева по синтезу каучука получили самые высокие оценки со стороны научной общественности и правительства Советского Союза. «За особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука» Центральный Исполнительный Комитет СССР 7 августа 1931 г. наградил Лебедева высшей правительственной наградой СССР — орденом Ленина.

Научные заслуги Сергея Васильевича также получили признание Академией Наук СССР, избравшей его 1932 г. действительным членом Академии. За время его научной деятельности было опубликовано более 75 фундаментальных трудов С. В. Лебедева. Следует отметить,

что возникшая в Германии и США после 1936 г. промышленность синтетического каучука, является продолжением методики, предложенной русским выдающимся ученым — С. В. Лебедевым.

В феврале 1934 г., несмотря на болезнь сердца, С. В. Лебедев приступил к организации в Академии наук новой лаборатории высокомолекулярных соединений, просуществовать которой под руководством Сергея Васильевича, увы, удалось всего 3 месяца. Скоропалительная болезнь во время служебной поездки на завод синтетического каучука обрывает 2 мая 1934 года напряжённую и плодотворную деятельность великого ученого.

Автор первого в мире промышленного способа получения синтетического каучука, легендарный в своей области, Сергей Васильевич Лебедев, успешно сочетавший в своей деятельности фундаментальные исследования и их практическое приложение увековечен во всех учебниках по органической химии. Почти сорок лет великий ученый жил и трудился в нашем городе, и вполне закономерно, что 21 октября 1949 года в связи с 75-летием академика С. В. Лебедева улица, на которой он жил последние годы, получила название улица С. В. Лебедева. С 1956 года улица носит современное название — улица Академика Лебедева.

Имя С. В. Лебедева присвоено НИИ синтетического каучука, это наш с вами институт, гордое имя которого: «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»).

Российская академия наук с 1995 года присуждает премию имени С. В. Лебедева «За выдающиеся работы в области химии и технологии синтетического каучука и других синтетических полимеров».

#### Литература:

1. Волков, В. А. и др., Биографический справочник «Выдающиеся химики мира» М.: «Высшая школа», 1991. — 140 с.
2. Арбузов, А. Е., Сергей Васильевич Лебедев. К 10-летию со дня смерти, «Успехи химии», 1944, т. 13, вып. 4. — 80 с.
3. Горин, Ю. А., Пиотровский К. Б., Труды академика С. В. Лебедева в области синтетического каучука, 1949, т. 18, вып. 5. — 100 с.
4. Сергиенко, С. Р., Творец синтеза каучука С. В. Лебедев, в кн.: Труды по истории техники, вып. 3. М.: 1953. — 50 с.
5. Арбузова, А. Е. и др., «Сергей Васильевич Лебедев». М.: издательство Академии наук СССР, М.: 1954. — 264 с.
6. Пиотровский, К. Б. «Лебедев в Петербурге — Петрограде — Ленинграде». Лениздат: 1968. — 224 с.

## История открытия и применения каучуков

Матвеева Лариса Юрьевна, ученый секретарь ФГУП «НИИСК», доктор технических наук, профессор  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт  
синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

### Натуральный каучук

Первые упоминания о каучуке относятся ко времени Великих географических открытий, таким образом, знакомство европейцев с натуральным каучуком произошло почти пять веков назад. История каучука началась с 1493 года, когда корабль Христофора Колумба во время второго путешествия в Америку пристал к острову, названному именем Эспаньола (Гаити). Высадившись на берег, испанцы были удивлены весёлой игрой индейцев, чем-то похожей на баскетбол. Они в такт песне подбрасывали темные шары, которые, упав на землю, словно живые, подскакивали высоко и забавно прыгали. Взяв эти шары в руки, испанцы обнаружили, что они довольно тяжелые, липкие, пахнут дымом. Именно тогда Колумб и привез из своих путешествий первый комочек эластичного материала, полученный из смолистого древесного сока. Привезенный им материал отличался высочайшей эластичностью, а шарообразный комочек обладал прыгучестью, что очень забавляло моряков и их капитана.

Изготовленный индейцами прыгучий шарик был из сока растения гевея, растущего на берегах Амазонки. Сок гевеи — тягучая жидкость белого цвета, но на воздухе сок темнеет и густеет, а затем затвердевает. Индейцы называли сок гевеи — «каучу», что в переводе означает «слезы млечного дерева». Если перевести дословно, то «кау» — это дерево, а «учу» — течь, капать, слезы. От этих слов и произошло название — каучук.

Прыгающие шарики для индейцев считались священными и использовались в ритуальных обрядах. Знали о свойствах каучука и использовали его и древнейшие племена майя и ацтеки. У ацтеков существовала игра с использованием прыгающих шаров, напоминающая современный баскетбол.

Испанские моряки тоже полюбили играть привезенными из Южной Америки прыгучими шариками. Таким образом, индейская ритуальная игра послужила прообразом современных спортивных игр с мячом — баскетбола, волейбола, футбола.

Кроме эластичных шаров индейцы майя умели изготавливать из каучука непромокаемые элементы одежды, обувь, сосуды для воды, игрушки и другие изделия для быта. Но вскоре в Испании забыли про каучук, поскольку в то время он так и не нашел своего достойного применения.

Следующим этапом появления каучука в Европе было событие, в ходе которого участники теперь уже французской экспедиции в Южной Америке обнаружили дерево, выделяющее удивительную, затвердевающую на воздухе

смолу. В этот раз новому, а на самом деле уже некогда известному материалу, дали название *resina*, что по латыни означает — смола. В 1738 году в Парижской академии наук известным французским геодезистом, путешественником и исследователем Шарлем Мари де ла Кондамином были представлены образцы резины, изделия из нее и описание способа ее добычи в Южной Америке. В 1736—1746 годах Шарль Мари де ла Кондамин побывал в научной экспедиции вместе с Буге (Pierre Bouguer) и Годеном (Louis Godin). Научная экспедиция создавалась с целью доказать, что Земля — не идеальный сферический шар. В этой же экспедиции им впервые был описан процесс изготовления каучуковых изделий. Именно с тех пор и начались масштабные поиски возможных способов применения резинового вещества. Во Франции вскоре были изобретены удобные подтяжки для брюк и подвязки для чулок из сплетенных с хлопком резиновых ниток.

Следующим этапом общего интереса к каучуку следует считать период, когда в 1823 году шотландец Чарльз Макинтош придумал склеивать тонким слоем каучука хлопчатобумажную ткань. Чарльз Макинтош родился в Глазго в семье известного красильщика. Он рано заинтересовался химической наукой. В 1786 году Чарльз начал работу на химической фабрике, а в 1797 уже открыл собственное производство. Вместе с Чарльзом Теннантом его тезка Макинтош изобрёл отбеливающее средство для тканей — хлорную известь, изобрёл процесс восстановления железа окисью углерода, более быстрый, чем известный в то время процесс получения стали. Но известность Чарльз Макинтош получил именно как изобретатель водонепроницаемой одежды, благодаря которой его имя вошло в энциклопедии и словари. Пытаясь найти применение продуктам перегонки угля, он использовал нефть, побочный продукт перегонки угля, в качестве растворителя для каучука. Он предложил с помощью каучука склеивать одежду из кусков пропитанной этим составом ткани. Решив в дальнейшем проблемы, возникшие из-за сильного запаха резины, в 1823 году он получил патент на свое изобретение, а в 1836 году начал масштабное производство плащей «Макинтош», пользовавшихся большим спросом.

С этого времени в индустрии одежды начался настоящий «резиновый бум». Непромокаемые плащи из такой ткани стали называть в честь их создателя «макинтошами». Плащи и непромокаемая одежда очень быстро получили широкое распространение в Европе. Потребовалось много каучука. А в Америке стало модным в дождливую погоду надевать поверх башмаков индейскую резиновую обувь — галоши.

Также выросла популярность в Европе и в Америке резиновых изделий после того, как англичанин Чаффи получил прорезиненную ткань. Он растворял сырую резину в скипидаре, добавлял сажу и, с помощью специально сконструированной машины, наносил тонкий слой смеси на ткань. Из такого материала делали не только одежду, обувь и головные уборы, но и крыши домов и фургонов. Однако у изделий из прорезиненной ткани был большой недостаток. Поскольку эластичность каучука проявляется лишь в небольшом интервале температур, в холодную погоду резиновые изделия твердели и могли растрескаться, а летом размягчались, превращаясь в липкую, издающую зловоние массу. Одежду и обувь на лето приходилось прятать в прохладный погреб, а вот с прорезиненными крышами было гораздо хуже — приходилось терпеть неприятные запахи. Энтузиазм по поводу нового материала быстро иссяк. А когда однажды в Северо-Американских Соединенных Штатах выдалось очень жаркое лето, наступил кризис резиновой промышленности — вся ее продукция превратилась в мерзко пахнущий кисель. Фирмы по производству резины разорились. И тогда вообще все забыли бы про макинтоши и галоши, если бы не американец Чарльз Нельсон Гудьир, который верил, что из каучука можно получить очень хороший материал.

Чарльз Нельсон Гудьир посвятил этой идее несколько лет своей жизни и потратил на эти исследования все свои сбережения. Современники смеялись над ним: «Если вы увидите человека в резиновом пальто, резиновых ботинках, резиновом цилиндре и с резиновым кошельком, а в кошельке ни единого цента, то можете не сомневаться — это Гудьир». Гудьир упорно смешивал каучук со всем подряд: с солью, перцем, песком, маслом и даже с супом и, в конце концов, он добился успеха. В 1839 году он обнаружил, что добавляя в каучук немного серы и нагревая его, можно существенным образом повысить его прочность, твердость, улучшить эластичность, а также тепло- и морозоустойчивость. С тех пор именно новый материал, изобретенный Гудьиром, принято называть резиной, а открытый им процесс — вулканизацией каучука.

История упорного и настойчивого изобретателя имеет весьма счастливый конец. Гудьир, находясь в отчаянном финансовом положении, а у него к этому времени был долг в 35 000 долларов, вовремя получил весьма выгодное предложение о покупке патента на новый материал, обладающий отличными качествами. В результате он смог не только оплатить свой долг, но и стать весьма успешным человеком.

С этого периода начинается бурный рост производства каучука. Еще при жизни Гудьира только в резиновой промышленности США уже работало больше 60 000 человек.

В России первое предприятие по производству резиновых изделий появилось в 1860 году в г. Санкт-Петербурге. Предприятие «Красный треугольник» — одно из самых старейших промышленных предприятий Санкт-Петербурга. История главной резиновой фабрики страны —

это история развития всей резиновой промышленности России с момента ее становления и по сегодняшний день.

А начиналось все так. В 1859 году немецкий коммерсант Фердинанд Крауцкопф приехал в Петербург — «делать деньги». Будучи ранее представителем американской торговой галошной фирмы в Гамбурге, он понял, какие большие выгоды сулит производство резиновых изделий в России, и не только модных в те времена галош и непромокаемых плащей.

Развивавшаяся русская промышленность нуждалась в насосных рукавах, трубах, шкивных ремнях. Крауцкопф нашел себе компаньонов среди российских купцов, и в 1859 году основал «Товарищество Российско-Американской мануфактуры». Так он открыл первую резиновую фабрику в России. Был арендован участок земли на набережной Обводного канала, а к зиме уже построили первое здание. Технологический процесс полностью был перенесен из Америки. Все производственное оборудование было привезено из-за границы и являлось на тот момент самым современным и передовым. Иностранцами были и первые кадры. Мастера из Германии, клейщицы галош из Англии — все они должны были обучать российских рабочих. Вплоть до революции на любую, даже самую незначительную руководящую должность назначались лица только немецкого происхождения. Секрет создания резины тщательно охранялся компанией. Каждый поступающий на работу техник или инженер подписывал «клятву верности»: никого, кроме правления товарищества, не посвящать в то, что происходит на заводе, а также не открывать способа изготовления изделий. От рабочих все технические секреты также тщательно скрывались.

На первой в России резиновой фабрике, которая заработала летом 1860 года, дело сразу стало успешным и пошло полным ходом. К октябрю выпускалось уже до 1000 пар галош в день. Прибыли предприятия были настолько высоки, что товарищество даже не опубликовывало годового баланса, чтобы не привлекать всеобщего внимания к столь выгодному делу. Фабрика наладила экспорт своих изделий в Европу и, конечно, обеспечивала галошами всю Россию. Основным покупателем резиновых изделий было городское население, причем все его категории. Галоши, или «чехлы для обуви», составляли в 19 веке основную продукцию резиновой промышленности. Почти 30 лет «Треугольник» сохранял монополию на производство галош в России. Иностранцы конкуренты были вытеснены с русского рынка. От иностранной конкуренции русские галоши ограждала очень выгодная таможенная политика: низкие пошлины на ввоз сырья — каучука, высокие пошлины на ввоз иностранной продукции и льготы на вывоз российской. С 1908 года Товарищество закрепило за собой название «Треугольник», соответствующее своему торговому знаку.

В одной из бумаг, направленных в Министерство финансов, так объяснялся выбор торгового знака: «В знаке фирмы треугольник — это главное, бросающееся в глаза

неграмотному покупателю». Простота знака, которую и требует хорошая реклама. Воспитанные на правилах торговли развитых стран Запада, предприниматели отлично понимали, что буквы покупатель мог и не заметить, а треугольник запоминаться сразу. Компания получала за свою продукцию множество премий и золотых медалей и была удостоена звания «Поставщик Двора Его Императорского Величества». В 1900 году «Треугольник» выплачивал своим пайщикам до 40% дивидендов. Это было нечто неслыханное в то время. За первые 50 лет существования мануфактура изготовила 282 миллиона пар галош и стала одним из крупнейших резиновых производителей мира. Кроме галош, фабрика «Треугольник» стала выпускать продукцию для тяжелой промышленности, а также непромокаемую одежду, резиновые подушки и матрацы. В разгар Первой мировой войны галошный монополист «Треугольник» сильно приподнялся на военных заказах, так как оказался по существу единственным поставщиком резины для армии, автотранспорта и авиации.

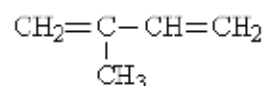
Благодаря каучуку вторая половина 19 века вошла в историю как время процветания Бразилии, которая долгое время была монополистом по выращиванию деревьев-каучуконосов. Центр каучуконосных районов, г. Манаус, был богатейшим городом западного полушария. Достаточно сказать, что великолепный оперный театр в затерянном в джунглях Манаусе не только строили лучшие французские архитекторы, но даже стройматериалы для его возведения привозились из Европы. Неудивительно, что Бразилия берегла источник своего богатства. Вывоз семян гевеи был запрещен под страхом смертной казни. Однако в 1876 британский шпион Генри Уикхем в трюмах английского судна «Амазонас» тайно вывез 70 000 семян гевеи и в Британских колониях Юго-Восточной Азии были заложены первые плантации каучуконосов. На мировом рынке появился натуральный английский каучук, более дешевый, чем бразильский. А мир начали завоевывать разнообразные изделия из резины — транспортные ленты конвейеров, электрическая изоляция, резинки для белья, резиновая обувь, детские игрушки, воздушные шары и т.д.

Но основное применение этот материал получил с изобретением и распространением резиновых экипажных, а затем автомобильных шин. Изобретение, вместо металлических резиновых шин, сначала было встречено без энтузиазма, хотя экипажи с металлическими шинами были не слишком комфортны. Из-за страшного шума и тряски на дорогах в Англии их даже называли «истребителями воробьев». Интересен факт, что какое-то время новые экипажи на цельнолитых массивных шинах были запрещены в Америке. Они считались опасными, так как не предупреждали прохожих о приближении экипажа.

В России тихие конные экипажи на резиновом ходу также вызвали какое-то время недовольство. Так как они обдавали грязью не успевших посторониться пешеходов. Поэтому московские власти вынесли решение —

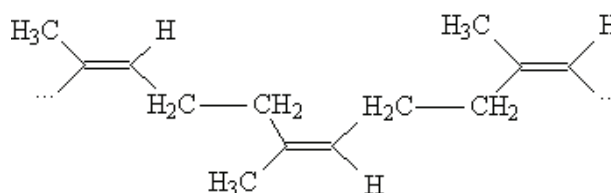
специально помечать такие экипажи: «Дабы обиженные шинниками обыватели могли заметить своих обидчиков, чтобы привлечь их к законной ответственности». Экипажи на резиновом ходу должны были снабжаться номерными знаками особого цвета, отличающегося от обычных номерных знаков извозчиков».

С изобретением конвейерного метода сборки автомобилей потребность в резине стала настолько велика, что возник вопрос об ограниченности производства природного сырья. Надо было искать альтернативные источники каучука. Поэтому неудивительно, что в конце 19 — первой половине 20 века во многих странах исследовались строение каучука, его физические и химические свойства, эластичность, процесс вулканизации. То, что при нагревании из каучука можно получить молекулы изопрена

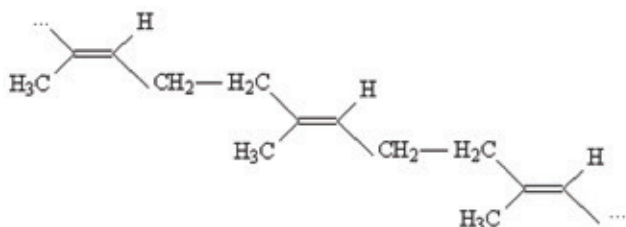


долгое время объясняли с помощью теории К. Харриеса, который считал, что каучук состоит из множества колец-звеньев изопрена, которые составляют устойчивую мицеллу, т.е. он представляет собой обычную коллоидную частицу. Оппонентом К. Харриеса выступал Г. Штаудингер, доказавший, что каучук является высокомолекулярным соединением, т.е. состоит из обычных, хотя и гигантских молекул, атомы в которых связаны ковалентными связями. На основании собственных исследований каучука и резины он выдвинул теорию цепного строения макромолекул, предположил существование разветвленных макромолекул и трехмерной полимерной сетки.

Для получения натурального каучука млечный сок гевеи (латекс) добывают методом подсечки, надрезая кору дерева. Натуральный латекс, представляющий собой водную эмульсию каучука, содержит 34–37% каучука, 52–60% воды, а также белки, смолы углеводы и минеральные вещества. Из латекса каучук коагулируют органическими кислотами, промывают водой и прокатывают в листы, которые сушат и коптят дымом. Копчение предохраняет каучук от окисления и действия микроорганизмов. В натуральном каучуке содержится 91–96% углеводорода полиизопрена (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) n, а также белки и аминокислоты, жирные кислоты, каротин, небольшие количества солей меди, марганца, железа и другие примеси. Полиизопрен натурального каучука является стереорегулярным полимером.



Практически все звенья изопрена 98–100% в макромолекуле присоединены в цис-1,4-положении: Молекула натурального каучука может содержать 20–40 тыс. элементарных звеньев, его молекулярная масса составляет от 1400000–2600000, он нерастворим в воде, зато хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Интересно, что существует природный геометрический изомер каучука — гуттаперча, представляющая собой транс-1,4-полиизопрен: Различия в пространственном расположении заместителей у каучука и гуттаперчи приводят к тому, что и форма макромолекул этих веществ тоже различна. Молекулы каучука закручены в клубки. Если ленту из каучука растягивать, деформировать, то молекулярные клубки будут выпрямляться в направлении прилагаемой сил, и лента будет удлиняться.



Однако молекулам каучука энергетически выгоднее находиться в первоначальном состоянии, поэтому, если натяжение прекратить, молекулы опять свернутся в клубки, и размеры ленты станут прежними. Конечно, нельзя увеличивать нагрузку на ленту до бесконечности — рано или поздно деформация будет необратимой, лента порвется. Молекулы гуттаперчи не закручены в клубки так, как каучук. Они вытянуты даже без нагрузок, поэтому гуттаперча менее эластична.

Эластичность — способность к обратимой деформации, это особое свойство некоторых полимеров, характерное лишь при определенных значениях температур. При нагревании каучук из эластичного состояния переходит в вязкотекучее. Силы взаимодействия между молекулами ослабевают, полимер не сохраняет свою форму и напоминает очень вязкую жидкость. При охлаждении каучук из эластичного переходит в стеклообразное состояние и становится похож на твердое тело. Такой полимер легко и обратимо не растягивается при приложении нагрузки. Он сразу рвется, если нагрузка слишком велика. Полимеры в стеклообразном состоянии могут быть хрупкими, их можно сломать или даже разбить.

В процессе вулканизации каучука, т.е. когда каучук нагревают с серой, макромолекулы каучука «сшиваются» друг с другом серными мостиками. Из отдельных макромолекул каучука образуется единая трехмерная пространственная эластичная сетка. Изделие из такого материала (резины) прочнее, чем из каучука, и сохраняет свою эластичность в более широком интервале температур. Сейчас известно много вулканизирующих агентов, однако при производстве резины по-прежнему наиболее ши-

роко используют серу. В качестве ускорителей вулканизации применяют 2-меркаптобензотриазол и некоторые его производные. Возможна и радиационная вулканизация, и вулканизация с помощью органических пероксидов. Вулканизации часто подвергают смесь каучука с различными добавками, придающими резине необходимые свойства, а также наполнителями, снижающими стоимость резины (например, сажа, мел и некоторые другие).

В дальнейшем, с появлением технологии производства синтетических каучуков, резиновая промышленность перестала быть всецело зависимой от природного каучука. Однако синтетический каучук полностью не вытеснил природный, объем производства которого по-прежнему возрастает, а доля натурального каучука в общем объеме производства каучука составляет 30%. В настоящее время ведущие мировые производители натурального каучука — страны Юго-Восточной Азии: Таиланд, Индонезия, Малайзия, Вьетнам, Китай. Благодаря уникальным свойствам натурального каучука, он незаменим при производстве крупногабаритных шин, способных выдерживать нагрузки до 75 тонн. Лучшие фирмы-производители изготавливают покрышки для шин легковых автомобилей из смеси натурального и синтетического каучука, поэтому до сих пор главной областью применения натурального каучука остается шинная промышленность (до 70% потребления). Кроме того, натуральный каучук применяется при изготовлении конвейерных лент высокой мощности, антикоррозийных покрытий котлов и труб, клея, тонкостенных высокопрочных мелких изделий, в медицине и т.д.

Во многих странах в начале 20 века исследовались местные виды растений на возможность получения из них каучукоподобного сырья. В Советском Союзе систематический поиск растений-каучуконосов предпринимался в 1930-х годах, общий список таких растений составил 903 вида. Наиболее эффективные каучуконосы, в частности, Тянь-Шанский одуванчик кок-сагыз, выращивали на полях России, Украины, Казахстана. Работали заводы по выделению каучука, который по качеству считался не уступающим каучуку из гевеи. И только в конце 1950-х годов с резким увеличением производства синтетического каучука возделывание одуванчика-каучуконоса было прекращено.

### Синтетический каучук

Исследованиями в области получения синтетического каучука на рубеже 19–20 веков занимались многие научные лаборатории мира. Этому способствовал не только бурный рост потребления натурального каучука, но географические факторы. Страны, удаленные от так называемого «пояса каучука» — экваториальной зоны, попадали в зависимость от импорта. Впервые каучукоподобное вещество при обработке изопрена (2-метилбутадиена-1,3) соляной кислотой получил в 1879 французский химик Г. Бушарда. Русский химик И. Кондаков (г. Юрьев) синтезировал эластичный полимер из диметилбутадиена в 1901 году.

Самое первое промышленное производство синтетического каучука связано с именем русского ученого Ивана Лаврентьевича Кондакова, ученика известного химика А. М. Бутлерова.

Кондаков И. Л. (8 октября 1857 г., Вилюйск, Якутская область — 14 октября 1931 г.) родился в семье казачьего пятидесятника. Выйдя в отставку, отец Ивана Лаврентьевича Кондакова, как торгующий казак, скопил некоторое состояние, которое помогло получить восьмерым его сыновьям образование, в том числе четверым — высшее. После окончания Вилюйского приходского училища и Красноярской мужской гимназии в 1880 году Иван Кондаков поступил на естественное отделение физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета, где с третьего курса начал работать у известного химика А. М. Бутлерова.

По окончании Санкт-Петербургского университета в 1884 году И. Л. Кондаков был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию — лаборантом. В 1886 году Кондаков был назначен штатным лаборантом при кафедре химии Варшавского университета. В период 1886—1895 годов он преподавал на кафедре физиологии Варшавского университета.

В декабре 1894 года в Петербургском университете И. Л. Кондаков защитил диссертацию на степень магистра химии по теме: «О синтезе под влиянием хлористого цинка в ряду жирowych соединений». В 1895 году он был назначен экстраординарным профессором фармации Юрьевского (Дерптского) университета. В 1899 году он открыл каталитическую полимеризацию диметилбутадиена в синтетическое каучукоподобное вещество. Эти исследования Ивана Лаврентьевича легли в основу способа получения синтетического каучука в Германии во время Первой мировой войны.

В 1916 году в Германии было начато промышленное производство этого каучука и было получено около 3000 т синтетического каучука, из которого изготавливали аккумуляторные коробки для подводных лодок, однако широкого

распространения диметилкаучук не получил и его производство было прекращено.

Кондаков И. Л. с 1921 году читал лекции в Сорбонне, затем работал в Пражском университете, продолжая научные исследования по синтетическому каучуку. Период жизни И. Л. Кондакова в 1921—1931 годы исследователи условно называют «элваским». И. Л. Кондаков имел летний дом в Элве, куда приезжал в свободное от учебной работы время и на летние каникулы. Похоронен он на Элваском кладбище (Эстония). В 1957 году в связи со 100-летием со дня рождения И. Л. Кондакова на доме в Элве, где он жил, была открыта мемориальная доска, в 1959 году на его могиле установлен памятник, а в 1977 году в фойе Тартуского университета появился барельеф учёного.

И все же, основателем первого в мире крупномасштабного производства синтетического каучука по праву считается русский ученый Сергей Васильевич Лебедев, который посвятил проблеме полимеризации диенов значительную часть своей научной деятельности.

Сергей Васильевич Лебедев (13 (25) июля 1874 г., г. Люблин — 2 мая 1934 г., г. Ленинград) родился в семье священника. Гимназическое образование получил в Варшаве, где и увлёкся химией. В 1895 году поступил на естественное отделение физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета. Под руководством профессора, будущего академика А. Е. Фаворского он выполнил дипломную работу «Исследование трихлорметил-о-метоксифенилкарбинола» (1897—1899 г.г.). В 1899 году за участие в студенческих волнениях С. В. Лебедев был арестован и почти на год выслан из столицы, но в 1900 году он все же с отличием окончил Санкт-Петербургский университет.

Не имея возможности остаться в университете для продолжения научной работы, Лебедев был вынужден работать лаборантом на мыловаренном заводе А. М. Жукова. Вскоре он перешёл на работу в Комиссию по исследованию рельсовой стали при Институте инженеров путей сообщ-



Рис. 1. Иван Лаврентьевич Кондаков

щения, разработки которой были в 1907 году удостоены золотой медали на Международной железнодорожной выставке в Милане. В 1902 году Лебедев, продолжая работать в Комиссии по исследованию рельсовой стали, получил должность лаборанта отделения технической и аналитической химии Петербургского университета. Его научная работа была прервана в 1904 году мобилизацией на военную службу, он служил прапорщиком в Финляндии.

Сергей Васильевич Лебедев впервые получил синтетический бутадиеновый каучук в 1910 году. Магистерская работа Лебедева, посвященная исследованию кинетики полимеризации дивинила (бутадиена-1,3) и его производных, в 1914 году была награждена премией Российской Академии наук.

В 1926 году Высший совет народного хозяйства СССР объявил международный конкурс на разработку промышленного получения синтетического каучука. Кроме описания способа, требовалось представить два килограмма синтетического каучука и разработанную схему его заводского получения. Сырьё для технологического процесса должно было быть доступным и дешёвым. Полученный каучук должен был не уступать натуральному каучуку по качеству и не быть более дорогим. По итогам конкурса лучшим был признан разработанный в 1926—1927 г.г. Лебедевым С.В. с группой сотрудников метод получения натрий-бутадиенового каучука из этилового спирта. Уже осенью 1928 года Лебедев представил в Главхимпром план работ, необходимых для составления проекта опытного завода. В 1928—1931 г.г. он исследовал свойства натрий-бутадиенового каучука, нашёл для него активные наполнители и предложил рецептуру резиновых изделий из синтетического каучука. В течение 1930 года в Ленинграде был построен Опытный завод, на котором в 1931 году был получен первый блок синтетического каучука весом 260 килограммов.

В том же 1931 году Лебедев «за особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука» был награждён орденом Ленина. Научная деятельность учёного получила признание Академии наук СССР. В 1928 году он был избран членом-корреспондентом, а в 1932 году действительным членом академии.

Лебедевым С.В. и его сотрудниками был успешно разработан недорогой и эффективный метод получения синтетического каучука. В качестве катализатора полимеризации бутадиена было предложено использовать металлический натрий, и полимер, полученный по данному методу, носит название натрий-бутадиеновый каучук. Настоящей находкой был одностадийный способ получения бутадиена из этилового спирта. Лебедев С.В. подробно исследовал процесс полимеризации и сформулировал закономерности, которые определяют условия образования каучукоподобных веществ.

В условиях аграрного в то время Советского Союза использование в качестве исходного продукта этанола, получаемого из растительного сырья, значительно удешевляло производство. Благодаря работам С.В. Лебе-

дева промышленное широкомасштабное производство синтетического каучука было начато в Советском Союзе в 1932 году впервые в мире. Следующей была Германия, которая начала производить синтетический каучук только в 1936 году. По решению правительства был организован опытный завод, который в феврале 1931 года выдал первую партию синтетического каучука. Положительные результаты заводского изготовления синтетического каучука по способу Лебедева были столь убедительными, что в июне 1931 года началось строительство нескольких больших заводов, из которых Ярославский начал работать 7 июля 1932 года. Это было первое в мире производство синтетического каучука в крупнейшем на этот период заводском масштабе. Значение этого события трудно переоценить: возможность оснастить отечественную технику шинами собственного производства сыграла важную роль в победе над фашистской Германией.

С 1932 года и вплоть до 1990 года СССР по объемам производства синтетического каучука занимал первое место в мире. И сегодня Россия сохраняет позиции экспортера мирового значения. На внутреннем рынке России остается примерно половина продукции.

Основными потребителями синтетического каучука являются шинные заводы, а около 40% каучука идет на производство широкого ассортимента резинотехнических изделий (более 50 000), среди которых наиболее заметное место занимают технические изделия из мягкой резины, подошвы для обуви, ленточные транспортеры, разнообразные трубы и шланги всех видов, электроизоляция, герметики, клеи, краски на латексной основе и т.д.

В настоящее время производится широкий ассортимент синтетических каучуков, различных по составу и потребительским свойствам. Каучуки классифицируют и называют по названию мономеров, использованных для их получения (изопреновые, бутадиеновые каучуки), или по характерной группе атомов, входящих в их состав (полисульфидные, кремнийорганические и т.д.). Основным методом получения синтетических каучуков является полимеризация диенов и алкенов. Наиболее широко в качестве мономеров для производства каучуков используются бутадиен, изопрен, стирол, хлоропрен, изобутен, этилен, акрилонитрил и др. Полисульфидные, полиуретановые и некоторые другие каучуки синтезируют с помощью реакции поликонденсации. По областям применения их принято разделять на каучуки общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения обладают комплексом свойств, позволяющим применять их для производства широкого круга изделий, для которых необходимо основное свойство резин — высокая эластичность при обычных температурах (шины, транспортёрные ленты, обувь и др.).

Каучуки специального назначения обладают свойствами, обеспечивающими работоспособность изделий из них в специфических, часто экстремальных условиях. Как правило, они должны обладать стойкостью к действию растворителей, масел, кислорода, озона, тепло- и морозостойкостью (т.е. способностью сохранять высокую

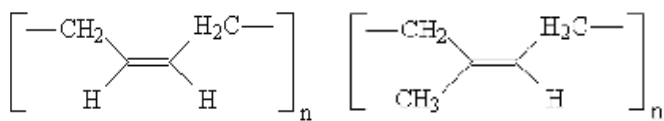


эластичность в широком диапазоне температур) и некоторыми другими специфическими свойствами.

Существуют особые группы синтетических каучуков, такие, как водные дисперсии каучуков — латексы; жидкие каучуки — отверждающиеся олигомеры; наполненные каучуки — смеси каучука с наполнителями или пластификаторами.

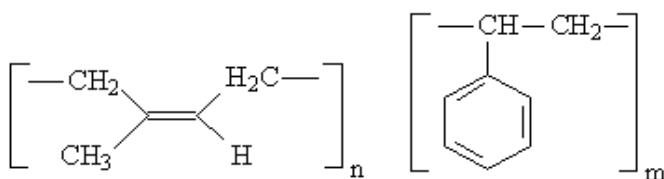
### Примеры некоторых синтетических каучуков

Среди каучуков общего назначения широко распространены бутадиеновые СКД (стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен) и изопреновые (1,4-цис-полиизопрен) каучуки.

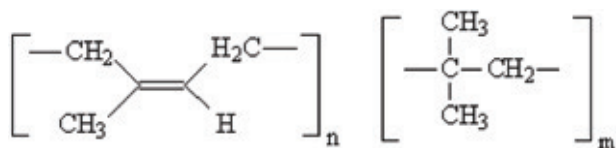


Они обладают высокой прочностью, эластичностью, износостойкостью и невысокой стоимостью, что обуславливает их широкое применение в производстве различных резиновых изделий.

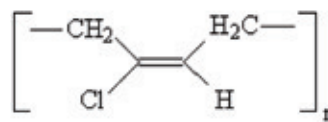
Для модификации свойств каучуков широко используют сополимеризацию — диены полимеризуют с добавлением какого-либо алкена. Такой полимер состоит из элементарных звеньев двух различных типов. Примером такого сополимера является распространенный бутадиенстирольный каучук (СКС), который применяется не только в производстве резиновых изделий, но также является полимерной основой строительного латекса и латексно-эмульсионных красок.



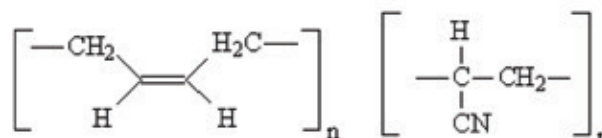
Бутилкаучук (БК) — сополимер 2-метилпропена с небольшим количеством изопрена — относится к каучукам специального назначения, обладает высокой стойкостью к различным видам воздействий, его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий.



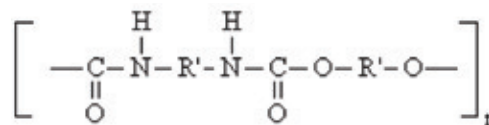
Полихлоропреновые каучуки («Наирит», «Неопрен») — известные виды синтетических каучуков, разработанные компанией «Дюпон» в 1930-х годах.



Полихлоропреновые каучуки обладают высокой масло-, бензо-, озоностойкостью. Высокой масло-, бензо- и теплостойкостью обладают также и бутадиенакрилонитрильные (СКН) каучуки.



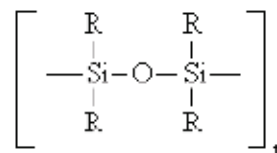
Высокая прочность при растяжении и стойкость к различным воздействиям полиуретанов обуславливает их разнообразное применение: от искусственной кожи для производства обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков.



В экстремальных условиях успешно применяют фторкаучуки — сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов.

Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред, растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяет использовать эти уникальные вещества для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры.

Кремнийорганические каучуки — представляют собой полиорганосилоксаны.



Кроме тепло- и морозостойкости и высоких электроизоляционных свойств, кремнийорганические каучуки обладают также физиологической инертностью, что обуславливает их применение в изделиях пищевого и медицинского назначения.

## Литература:

1. Интернет-ресурс: <http://fire.ru/rnajgeatypolotrpol.html>.
2. Интернет-ресурс: <http://alhimikov.net/himerunda/kautchuk.html>.
3. Интернет-ресурс: [http://telsispb.ru/history\\_triangle.htm](http://telsispb.ru/history_triangle.htm).
4. Интернет-ресурс: <http://ns-silicon.ru/main/74-naturalnyj-kauchuk.htm>.
5. Прокофьев, А. А., Локализация, образование и состояние каучука в растениях, М. — Л., 1948.
6. Руздитис, Г. Е., Фельдман Ф. Г. Химия: Органич. химия. Основы общей химии: Обобщение и углубление знаний: М.: Просвещение, 1992. — 160 с.
7. Глинка, Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. / Под ред. В. А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1984. — 704 с.
8. Догадкин, Б. А., Химия эластомеров, М., 1972.
9. Chemistry and technology of rubber, ed. C. C. Davis, J. T. Blake, N. Y., 1937.
10. Рыжков, К. В. 100 великих изобретений. — М.: «Вече», 1999. — 528 с.
11. Stern, H. J., Rubber natural synthetic, L., 1954.
12. Вызов, Б. В., Природный каучук, Л., 1932.
13. Догадкин, Б. А., Химия и физика каучука, М. — Л., 1947.
14. Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971. — с. 21.
15. Абалонин, Б. Е. Избранные главы химической технологии: учебное пособие для студентов биолого-химических факультетов педвузов. — Ч. 2. — Казань: Экоцентр, 2000. The applied science of rubber, ed. W. J. S. Naunton, L., 1961.
16. Ле Бра. Химия и технология полимеров, JSN, N. 5, P/127 (1965).
17. Химические реакции полимеров / под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1–2, М., 1967.
18. Гофманн, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / пер. с нем., Л., 1968. Бухина М. Ф., Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1968. — Т. 3. — № 1. — с. 67.
19. Иноземцев, Н. Н., Каучук. Мировой капиталистический Рынок, М., 1952.

## Перспективные эпоксидные клеевые композиты для строительства

Орлова Наталья Викторовна, ассистент

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)

Матвеева Лариса Юрьевна, доктор технических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*В статье рассматриваются возможности получения и свойства перспективных клеевых материалов и связующих для строительства на основе модифицированной эпоксидиановой смолы ЭД-20 и аминного отвердителя. Приведены экспериментальные результаты определения прочностных характеристик образцов эпоксидного связующего и наполненных композитов на его основе.*

Строительная индустрия является одним из крупнейших потребителей полимерных материалов и композитов. Широкому применению полимерных материалов в строительстве способствуют не только высокая химическая стойкость, разнообразные и хорошие декоративные свойства, но и сравнительная простота применения, технологичность, небольшой вес строительных конструкций и некоторые другие свойства. Следует, однако, отметить, что на многих промышленных предприятиях в условиях сильного агрессивного химического воздействия и повышенных давления и температуры термопластичные полимерные материалы быстро стареют, а незаполненные терморезистивные, имея высокий коэффициент температурных деформаций, отслаиваются от защищаемых конструкций. Как показывает практика эксплуатации многих

промышленных предприятий, защита строительных конструкций гомополимерными покрытиями малоэффективна и во многих случаях не обеспечивает необходимой надежности и долговечности сооружений.

В связи с этим в строительной промышленности все острее ощущается отсутствие специальных композитных строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую и коррозионную стойкость с высокой прочностью, надежностью и долговечностью.

Необходимо отметить, что полимерные материалы, и в том числе синтетические смолы, еще сравнительно дороги и дефицитны, поэтому применение их в строительстве в качестве конструкционных материалов наиболее рационально в виде высоконаполненных композиций (полимербетон), либо в виде пленочных и клеевых составов.

Клеевые модифицированные составы на основе эпоксидных соединений могут также применяться для создания наполненных композитов с целью расширению области их использования. Эффект повышения эффективности использования модифицированных составов проявляется благодаря комплексному улучшению характеристик за счет модификации связующей эпоксидной матрицы синтетическими каучуками и управления структурообразованием с помощью микро- и наночастиц активных минеральных добавок. Эпоксидные смолы становятся все более популярными в строительных технологиях благодаря их высочайшим адгезионным характеристикам по отношению к большинству строительных материалов, широким возможностям модификации с целью придания необходимых характеристик, доступности и распространенности на отечественном рынке сырья. В России эпоксидные смолы выпускаются в достаточно больших масштабах рядом химических предприятий. Эпоксидные смолы уже завоевали широкую популярность, и в частности, в качестве важнейшего компонента антикоррозионных защитных покрытий строительных конструкций [1, 2].

Наполненные эпоксидные композиты представляют собой эффективные химически стойкие материалы, у которых степень наполнения минеральными наполнителями и заполнителями может достигать до 80% массы и более. Эти новые материалы, созданные учеными, стоят вне конкуренции с другими наполненными полимерными композициями по расходу полимерного связующего.

При сравнительно небольшом расходе полимерного связующего на единицу массы клеевые наполненные полимеркомпозиты обладают высокой плотностью, прочностью, химической стойкостью и многими другими положительными свойствами. Эксплуатационная надежность клеевых и пленочных изоляционных и защитных составов обеспечивается способностью полимерных материалов сопротивляться разрушению в условиях резких перепадов и низких температур в сочетании с высокой адгезионной и когезионной прочностью. И тут эпоксидным материалам и композитам нет альтернативы.

Целью данной работы является разработка строительных клеевых, а также наполненных нанокомпозиционных материалов, обладающих повышенной морозостойкостью на основе эпоксидного связующего, модифицированного каучуками нового поколения и минеральными наноструктурирующими добавками.

Эпоксидно-диановые смолы являются продуктами реакции бисфенолов А с эпихлоргидрином. Используются они как в чистом виде, так и в качестве исходного материала для получения эпоксидных компаундов, которые при реакции с отвердителями или под действием катализаторов образуют твердые полимеры, обладающие целым рядом ценных свойств. Подбор отвердителей и условий отверждений позволяет варьировать свойства отвержденных полимеров в очень широких пределах. Отвержденные эпоксидные составы обладают прекрасными

механическими свойствами и высокой атмосферо-, влаго- и химической стойкостью, отличной адгезией к металлическим и бетонным поверхностям, что позволяет широко применять эпоксидно-диановые смолы в лакокрасочной промышленности как пленкообразователи, а также в качестве клеев и герметиков.

Модификация эпоксидных смол также имеет большое значение, так как, во-первых, позволяет в том или ином направлении изменять свойства конечных продуктов, и, во-вторых, дает возможность значительно удешевить эпоксидные композиты. Модификация эпоксидных смол может осуществляться при взаимодействии их с простыми химическими соединениями, а также с другими полимерными смолами. [3, 4].

Основная тенденция промышленности эпоксидных композитов в настоящее время заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных материалов. Модификация заключается в целенаправленном регулировании структуры и связанных с ней свойств полимера на различных уровнях технологического процесса. Целью модификации является улучшение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов: повышение жизнеспособности, снижение вязкости, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло- био- и химической стойкости, повышение диэлектрических свойств, снижение горючести, совершенствование экономических показателей (сокращение расхода эпоксидных смол, уменьшение их стоимости, утилизация отходов производств) [5].

Объектами исследования — клеевые и наполненные материалы строительно-ремонтного назначения на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и «холодного» отвердителя полиэтиленполиамин (ПЭПА), с модифицирующими добавками.

В качестве модификаторов эпоксидного связующего использованы силоксановый каучук СКТН и минеральный порошок — Сиалон марки SIALON-SiC в форме нано- и микроразмерных частиц.

Эпоксидная смола — синтетический олигомер, применяется практически во всех отраслях промышленности и народного хозяйства. Сама по себе эпоксидная смола не используется и приобретает свои ценные свойства только после смешения ее с отвердителем и окончания реакции полимеризации. Комбинируя различные виды смол и отвердителей можно получать материалы с различными свойствами, от твердых и жестких превосходящих по прочности лучшие сорта стали до резиноподобных. В зависимости от исходных компонентов эпоксидные смолы могут отверждаться при температурах от  $-10$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ . Эпоксидные смолы сегодня применяют во всех отраслях промышленности. Эпоксидные материалы широко используются во всем мире с 50-х годов прошлого века. Эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84) представляет собой жидкий, сильновязкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилпропана.

Отвердитель эпоксидного олигомера — полиэтиленполиамин (ПЭПА) с массовой долей азота, %, не менее 30.

Для получения композиционных материалов с улучшенными свойствами в данной работе, в качестве структурирующей минеральной добавки, было решено использовать ультрадисперсную (микро- и нано-) порошковую композицию, выпускаемую под маркой SIALON-SiC. Сиалоны — обобщенное название соединений системы Si-Al-O-N, порошкообразные минеральные материалы, предлагаемые потребителям в качестве наполнителей и добавок композиционных материалов с набором уникальных свойств, которым характерны: устойчивость к окислению, которая выше, чем у нитридов; низкая смазываемость расплавами металлов по сравнению с оксидами; высокая теплопроводность; высокая механическая прочность; коррозионная стойкость в газообразных продуктах сгорания топлив; стойкость в парах воды; высокая термостойкость. Форма частиц — глобулярная, их получают не механическим измельчением крупных кристаллов, а в результате газофазного карботермического процесса. Размер частиц 60–3000 нм (или 0,06–3,0 мкм).

В качестве модифицирующей добавки был использован каучук синтетический, марки СКБЭВП, ТУ 2294–192–00151963–2013, который представляет собой тройной сополимер: бутилакрилат: этоксиэтилокрилат: 2-метил-5-винилпиридин с соотношением звеньев: 50:50+5,  $MM = 450–500 \cdot 100^3$ . Его особенность — высокая морозостойкость. Каучук СКБЭВП растворяется в полярных растворителях, в частности, хорошо растворяется в бутилацетате (в измельченном виде — 99%), предназначен для использования в качестве добавки в клеевые композиции, полимерные связующие, может применяться для приготовления липких лент, пленок и другое.

В качестве модификаторов эпоксидной смолы использовали каучук силиконовый низкомолекулярный СКТН (ТУ 2294–002–00152000–96), это вязкая бесцветная мутная жидкость без механических включений, а также — каучук низкомолекулярный ПЭФ-3А — полиэфируретановый с концевыми эпоксидными группами (ТУ 38.103466–80), его также использовали в качестве модификации эпоксидной смолы ЭД-20, это вязкая однородная жидкость желтого цвета без посторонних включений. Каучук ПЭФ-3А используется для изготовления заливочных и пропиточных композиций как эластичная эпоксидная смола, а также как компонент в составе изоляционного материала для трубопроводов и запорной арматуры на газовых скважинах (как изоляционный материал — весьма устойчив к воздействию агрессивных газов).

#### **Разработка составов клеевых строительных нанокomпозитов с повышенной морозостойкостью**

*Выбор и уточнение оптимального количественного соотношения отвердителя ПЭПА к эпоксидной смоле ЭД-20 и добавок*

Соотношение смолы ЭД-20: отвердитель ПЭПА предварительно рассчитывали исходя их эквивалента эпоксидной смолы и аминного числа отвердителя. Амины взаимодействуют с концевыми эпоксидными группами за счет миграции подвижного атома водорода амино-группы. При этом происходит размыкание  $\alpha$ -оксидного цикла. Эпоксидное число соответствует определенной марки эпоксидной смолы и обычно указывается производителем в паспорте в виде. Для олигомера ЭД-20 оно находится в пределах 18–20 на 1 г-эквивалент вещества. Учитывая тот факт, что сложно ожидать полного реакционного взаимодействия всех функциональных группировок, в расчет принимали минимальное эпоксидное число — 18. Затем окончательное количество отвердителя по отношению к смоле уточняли экспериментально.

Оптимальное количество модифицирующих добавок каучука СКТН и минерального структурирующего наполнителя Сиалон марки SIALON-SiC в виде тонкодисперсного порошка (нано- и микрочастиц) выбрано в ходе предварительных экспериментов по совмещению компонентов системы и оценки свойств.

Модифицирующие добавки вводили в следующей последовательности: сначала тщательно механически перемешивали эпоксидную смолу (олигомер) ЭД-20 с каучуком СКТН, затем добавляли отвердитель ПЭПА, тщательно перемешивали, после чего вводили минеральный порошок Сиалон. Процесс совмещения проводили до исчезновения комочков и больших включений минерального порошка.

На реакцию отверждения эпоксидной смолы влияют внешние условия, длительность и температура хранения, которые в каждом конкретном случае могут меняться. Также на протекание реакции полимеризации, ее полноту, т.е. степень так называемой «сшивки», влияют сроки и условия хранения отвердителя. Кроме того, отследить условия хранения (температуру) у поставщика и при транспортировке сырья — не представляется возможным. В результате хранения указанных химических реагентов, даже если сроки их хранения не превышают гарантийные, число активных реакционных центров — эпоксидных групп. А также число первичных и вторичных водородов аминных группировок — может меняться. Поэтому необходимы предварительные исследования реакционной способности реагентов и экспериментальные уточнения их соотношений в каждом конкретном случае использования каждой партии эпоксидных олигомеров и отвердителя «холодного типа», весьма чувствительных к внешним условиям.

#### *Приготовление образцов для испытаний*

Образцы для испытания были изготовлены в виде кубиков размерами 20x20x20 мм. Для испытания были изготовлены 6 серий образцов (таблица 1). Число образцов в серии не менее 3-х. Перед формованием образцов внутренняя поверхность форм была покрыта разделительным слоем из бумаги, обильно пропитанной маслом по ГОСТ

25246–82. Образцы были сформованы не позднее чем через 20 мин после приготовления смеси, общее время формования составило 10–15 мин. Образцы были уплотнены с использованием вибростола с помощью ударной силы с частотой  $(60 \pm 5)$  колебаний в минуту в течение 1–2 мин. Образцы были подвергнуты распалубке через 24 ч отверждения при температуре не ниже  $+18^\circ\text{C}$ .

#### Оборудование, приборы, материалы

При проведении испытаний были использованы следующее оборудование и приборы:

- испытательная машина или пресс по ГОСТ 8905–82;
- весы технические по ГОСТ 24104–80;
- штангенциркуль по ГОСТ 166–80;
- металлические линейки по ГОСТ 427–75;
- формы для изготовления контрольных образцов по ГОСТ 310.4–81.

#### Подготовка к испытанию

Образцы были промаркированы, в каждой их них указывался номер серии и порядковый номер образца

в серии. Маркировка была сохранена в течение всего процесса испытаний. Поверхность образцов необходимо было сохранить чистой, без загрязнений, следов смазки и других веществ. Загрязнения удалялись с помощью наждачной бумаги или растворителями, не оказывающими отрицательного влияния на поверхность образцов. Образцы получились гладкими, без внешних дефектов в виде трещин, вздутий и раковин диаметром и глубиной более 4 мм, что является обязательным условием при испытании образцов. Плотность образцов определяли по ГОСТ 12730.1–78.

#### Проведение испытаний

Перед испытанием образцов на прочность, были определены размеры образцов всех серий металлической линейкой или штангенциркулем с погрешностью до 1 мм. Определены массы образцов проводили взвешиванием с погрешностью до 0,01 г.

Образцы испытывали на прочность при сжатии, изгибе и ударе. Графические зависимости этих прочностей (в МПа) от количества отвердителя представлены на рисунках 1–3.

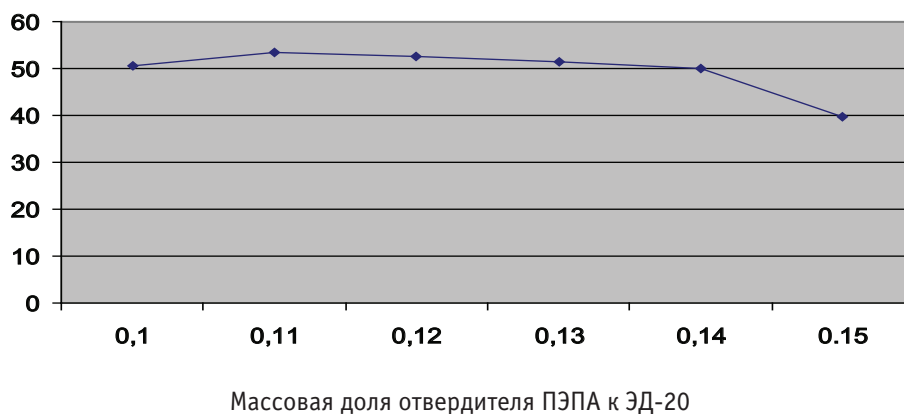


Рис. 1. Влияние содержания отвердителя ПЭПА к ЭД-20 (масс. ч.) на предел прочности при сжатии: МПа, композита (отверждение: 1 сут.— н.у.)

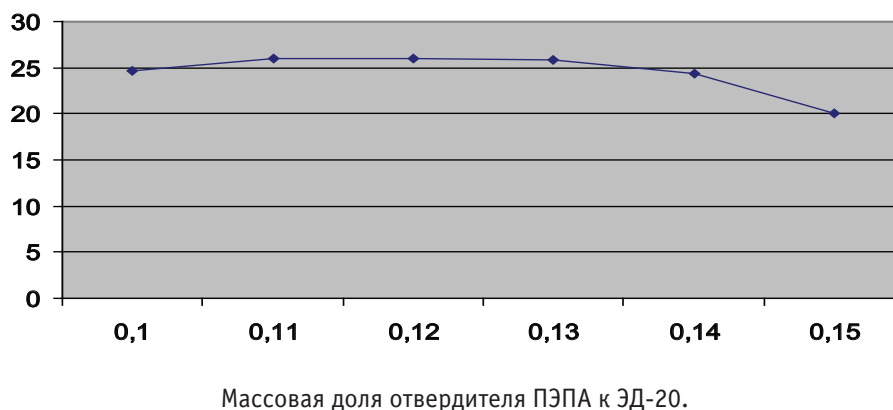


Рис. 2. Влияние содержания отвердителя ПЭПА к ЭД-20 (масс. ч.) на предел прочности при изгибе, МПа, клеевого композита (отверждение: 1 сут.— н.у.)

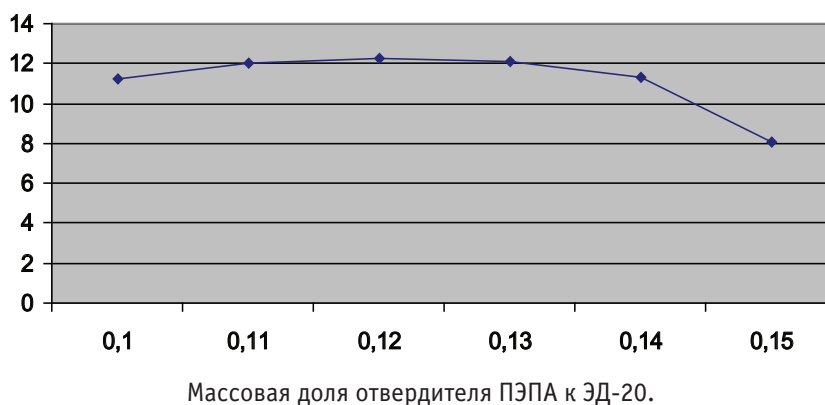


Рис. 3. Влияние соотношения отвердителя ПЭПА к ЭД-20 (масс. ч.) на предел прочности при ударе, МПа, клевого композита (отверждение: 1 сут. — н.у.)

Окончательный выбор соотношения компонентов эпоксидная смола — отвердитель в массовых частях определяли экспериментальным путем исходя из оптимума прочностных характеристик, а именно, предела прочности при сжатии, изгибе и ударной прочности.

Не смотря на то, что производители зачастую рекомендуют к использованию определенное соотношение компонентов эпоксидной смолы и отвердителя, все же, как показывает практический опыт, его следует уточнять в каждом конкретном случае. В нашем случае, в ходе экспериментального уточнения соотношения компонентов

по совокупности прочностных показателей выбрано уточненное соотношение отвердителя ПЭПА к эпоксидному олигомеру ЭД-20 следующее: на 100 масс. частей ЭД-20 — 10–11 частей ПЭПА.

В таблице 1 представлены сводные значения изменения прочностных показателей клевого композита от соотношения отвердителя ПЭПА к эпоксидной смоле ЭД-20. Можно заметить, что увеличение отвердителя ПЭПА до 0,14–0,15 масс. частей на 1 часть эпоксидного олигомера ЭД-20 приводит к снижению прочностных характеристик отвержденного композита.

Таблица 1. Зависимости прочностных показателей композита от соотношения компонентов: эпоксидный олигомер ЭД-20–отвердитель ПЭПА

№ п/п	Состав	Твердость, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при ударе, МПа
1	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,10	2,80	50,6	24,7	11,2
2	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,11	2,84	53,4	26,0	12,0
3	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,12	2,70	52,6	26,0	12,20
4	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,13	2,50	51,4	25,8	12,12
5	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,14	2,47	50	24,4	11,31
6	ЭД-20 + ПЭПА 1:0,15	2,33	39,8	20,0	8,1

Снижение прочности можно объяснить тем, что избыток непрореагировавшего жидкого отвердителя ПЭПА, находясь в межглобулярном пространстве полимерной матрицы, разрыхляет надмолекулярную структуру композита. Впоследствии этот избыток реактива может мигрировать (выпотевать) из структуры в процессе эксплуатации и при нагрузках, в результате чего могут возникнуть поры и пустоты в материале. Таким образом, найденное нами оптимальное соотношение компонентов: 10 частей ПЭПА

на 90 частей смолы ЭД-20 (0,11:1,0), в данном случае, не находится в противоречии с рекомендованным производителем соотношением (1:10), а лишь уточняет его.

#### Разработка составов наполненных строительных эпоксидных нанокомпозитов и связующих

На данном этапе работы был произведен выбор компонентов композиционного материала (таблица 2).

Таблица 2. Исходные материалы для получения эпоксидных композитов и связующих и их назначение в композиционном материале

№ п/п	Компоненты композиционного материала связующего, модификаторы, добавки, наполнители	
1	Эпоксидный олигомер (смола) ЭД-20 (ГОСТ 10587–84)	Клеевая основа связующего
2	Полиэтиленполиамин (ПЭПА) ТУ 2413–357–00203447–99	Отвердитель
3	Каучук силиконовый низкомолекулярный СКТН (ТУ 2294–002–00152000–96)	Модификатор связующего
4	Каучук синтетический СКБЭВП, ТУ 2294–192–00151963–2013 — тройной сополимер: бутилакрилат: этоксиэтилокрилат: 2-метил-5-винилпиридин	Модификатор связующего
5	Каучук низкомолекулярный ПЭФ-3А полиэфируретановый с концевыми эпоксидными группами (ТУ 38.103466–80)	Модификатор связующего
6	Сиалон марки — SIALON-SiC	Модификатор структуры, добавка,
7	Песок	Наполнитель

Образцы для испытаний изготавливали методом механического перемешивания компонентов в заданных пропорциях и заливкой или укладкой (в случае высоконаполненных составов) в металлические разъемные или полиэтиленовые формы (кубические с ребром 20мм) или в виде двойных лопаточек. Контактные поверхности форм смазывали антиадгезионной смазкой. Образцы на определение предела прочности при сжатии испытывали согласно ГОСТ 4651–82.

В таблице 3 приведены базовые составы разработанных материалов, в таблице 4 — результаты определения предела прочности при сжатии отвержденных образцов.

Полученные предварительные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением в базовом составе эпоксидных полимеркомпозитов добавки Сиалон от 1 до 5% масс. — прочность материала увеличивается.

Таблица 3. Базовые составы модифицированных наполненных эпоксидных полимеркомпозитов

№ №	1		2		3		4		5		6		7		8	
	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г
ЭД-20	90	50	55	50	54	50	52	50	50	50	52	50	50	50	45	50
ПЭПА	10	5,0	10	5,0	10	5,0	10	5,0	10	5,0	10	5,0	10	5,0	10	5,0
Песок	-	-	35	19,2	35	19,2	35	19,2	35	19,2	35	30,5	35	31,1	35	32,6
Сиалон	-	-	-	-	1,0	0,7	3,0	2,2	5,0	3,7	-	-	-	-	-	-
Каучук	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	1,7	5	2,8	10	5,5

Максимальное содержание Сиалона в составе композита — 5% масс. Дальнейшее увеличение содержания Сиалона нецелесообразно, т.к. приводит к значительному повышению вязкости массы и потере удобоукладываемости.

Увеличение содержания низкомолекулярного каучука СКТН от 3 до 10% масс. приводит к снижению предела прочности при сжатии.

Таблица 4. Предел прочности при сжатии образцов модифицированных наполненных эпоксидных композитов

№ №	1	2	3	4	5	6	7	8
Средняя прочность, $\sigma$ , МПа	34,4	80,3	85,7	101	106,3	392	269,3	173,3

С целью снижения хрупкости, повышения ударопрочности и морозостойкости композита эпоксидную смолу ЭД-20 модифицировали каучуками: акрилатным СКБЭВП (ТУ 2294–192–00151963–2013) и низкомолекулярным силоксановым\* СКТН (ГОСТ 13835–73). Образцы приготавливали описанным выше способом.

Степень наполнения композитов песком во всех образцах оставалась неизменной (35% масс), следовательно, что увеличение прочности композита происходит за счет изменения структуры эпоксидной матрицы, т.е. изменения характера надмолекулярной упаковки полимерных макромолекул, снижения внутренних напряжений и ее дефек-

тности. Результаты испытаний представлены в таблице 4. Как можно заметить из данных таблицы 4 — наибольшее упрочнение композита наблюдается при содержании каучука СКБЭВП — 3% масс. (образцы №№ 6 и 9), а каучука СКТН\* — от 5 до 15% масс. Введение добавки Сиалон до 5% масс. без присутствия каучуков также уве-

личивает прочность от 80 до 106 МПа, что может свидетельствовать об организационной структурирующей роли Сиалона на полимерную матрицу (под влиянием полярных молекул вероятно происходит формирование более плотной упаковки и уменьшается количество дефектов структуры макромолекул).

Таблица 5. Составы и прочность модифицированных высоконаполненных эпоксидных клеевых и ремонтных композитов

№ № образцов	Предел прочности при сжатии, МПа	Компоненты состава эпоксидного композита, % масс.			
		ЭД-20 + ПЭПА	Сиалон	Каучук	Песок
1	33	100	-	-	-
2	80	65	-	-	35
3	86	64	1	-	35
4	101	62	3	-	35
5	106	60	5	-	35
6	392	62	-	3	35
7	269	60	-	5	35
8	190	55	-	10	35
9	300	57	5	3	35
10	263	60	-	5*	35
11	256	55	-	10*	35
12	275	50	-	15*	35
13	255	55	5	5*	35
14	270	45	5	15*	35

Наилучшие прочностные показатели достигнуты при совместном введении модифицирующих добавок — каучукового и минерального тонкодисперсного порошка Сиалон. Наблюдаемые эффекты упрочнения композитных материалов с добавками можно объяснить тем, что весьма активные полярные химические элементы — алюминий и азот в составе функциональных групп Сиалона способны за счет физико-химического взаимодействия, обусловленного подвижными электронами внешних орбиталей, оказывать влияние на организацию и упаковку полимерных эпоксидных макромолекул, и, возможно, участвовать в химических превращениях. Молекулы каучука, в том случае, если они не вступают в химическое взаимодействие с эпоксидными группировками и аминами, обладающие более низкой вязкостью, по-видимому способствуют более высокой подвижности ассоциатов и структурных единиц полимерной матрицы в момент упаковки и формирования ее надмолекулярной структуры.

Литература:

1. Пакен, А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы/ Пер. с нем. Л.: Госхимиздат, 1962. — 963 с.
2. Омельченко, С. И. Эпоксидные смолы. Киев: Государственное издательство технической литературы, 1962. — 104 с.
3. Мостовой, А. С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения. Афтореф. канд. техн. наук спец. 05.17.06 — технология и переработка полимеров и композитов. — Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», 2014.

## Выводы

1. Разработаны составы клеевых и наполненных строительных композитов с повышенными физико-механическими характеристиками и улучшенной морозостойкостью на основе синтетических каучуков нового поколения СКБЭВП, СКТН и структурирующей микро-нанодобавки Сиалон — SIALON-SiC.

2. Определены прочностные характеристики разработанных клеевых составов (связующих) и наполненных песком композитов.

3. Ожидаемый результат работы — расширение ассортимента клеевых строительных композитов на основе модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20, отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин) и модифицирующих и структурирующих микро- и нанодобавок, повышение эффективности применения эпоксидных материалов в строительстве за счет улучшения существующих прочностных и эксплуатационных характеристик.



4. Жаворонок, Е. С. Реакционноспособные каучук-эпоксидные композиции. Автореф. канд. техн. наук спец. 02.00.06 — высокомолекулярные соединения. М.: — 2001.
5. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А. Г. Воронков, В. П. Ярцев. — Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. — 92 с.

## Получение низкомолекулярных резин на основе пропиленоксидного каучука

Румянцева Анастасия Витальевна, аспирант

Глушак Максим Игоревич, аспирант

Клочков Валерий Иванович, кандидат технических наук, доцент

Курлянд Сергей Карлович, доктор технических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*В статье приведены и обсуждаются экспериментальные данные по получению смесевых композитов на основе пропиленоксидных и силоксановых каучуков и результаты определения их характеристик: динамического модуля, тангенса угла диэлектрических потерь, модуля упругости, температуры стеклования, физико-механических свойств, динамической вязкости.*

В последние годы значительно возрос интерес к полимерам, обладающим повышенной стойкостью к действию низких и высоких температур в сочетании с хорошей стойкостью к маслам, горючим материалам, различным химикатам, а также к действию атмосферных факторов и огня, так как к резиновым изделиям, используемым в современной технике, предъявляются все более и высокие требования [1].

Получение эластичных резин, имеющих низкий модуль возможно путём введения пластификаторов, но это не всегда целесообразно, так как пластификатор может мигрировать на поверхность и ухудшать свойства конструкции в которой используется резина.

В качестве добавки, способной придать резине требуемые свойства используются смеси каучуков. Для получения низкомолекулярных резин наибольший интерес представляют силоксановые каучуки. Было установлено, что СКПО (синтетический каучук пропиленоксидный) и силоксановые каучуки, имеющие различные функциональные группы у атома кремния смешиваются в любых соотношениях, что может быть связано со сходством эфирной и силоксановой связями: в ИК-спектрах полосы поглощения групп С-О-С и Si-O-Si лежат в одной области ( $1090\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{ см}^{-1}$  соответственно).

При испытании композиций на приборе RPA-2000 было установлено, что введение небольшого количества поли-

диметилсилоксанового каучука СКТВ (от 5%) приводит к резкому снижению вязкости композиции (рисунок 1).

Исследование смесей СКПО с силоксановыми каучуками методами диэлектрической спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что при введении небольших количеств СКТ-В (~ до 30%), температура стеклования СКТВ снижается с до  $-130\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом отсутствует пик, характерный для его кристаллизации (рисунок 2 и таблица 1).

При увеличении количества СКТВ более 30% наблюдается пик при  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , который можно объяснить кристаллизацией СКТВ. При еще больших количествах СКТ-В температура стеклования СКПО несколько повышается на  $1-2\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 2, таблица 1).

Определение действительного модуля и вязкости смесей каучука СКПО с полисилоксанами различных марок на приборе RPA-2000 показало, что наблюдается деструкция полимеров в процессе прогрева (таблица 2, рисунок 3) [2].

Одна из проблем: при добавлении силоксанов — появляется деструкция каучуков на основе органических окисей (рисунок 3).

Хорошая совместимость СКПО и полисилоксанов может быть связана с образованием оксониевого соединения эфирного кислорода СКПО и концевых силанольных групп полисилоксана:



Эти соединения содержат положительно заряженный атом кислорода, связанный ковалентно с водородом. Образовавшиеся оксониевые соединения при высоких температурах могут разрушаться, образуя новые полимерные

макромолекулы цепи в полимере, что очевидно, может приводить к снижению молекулярной массы СКПО.

Предотвратить образование оксониевого соединения можно путём блокирования силанольных групп поли-

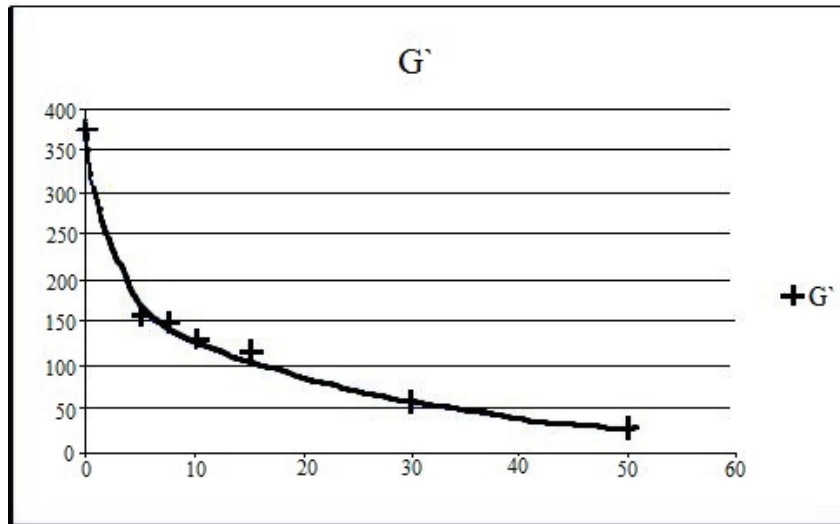


Рис. 1. Зависимость динамического модуля смесей каучуков от содержания СКТВ при 100°C и 8% деформации

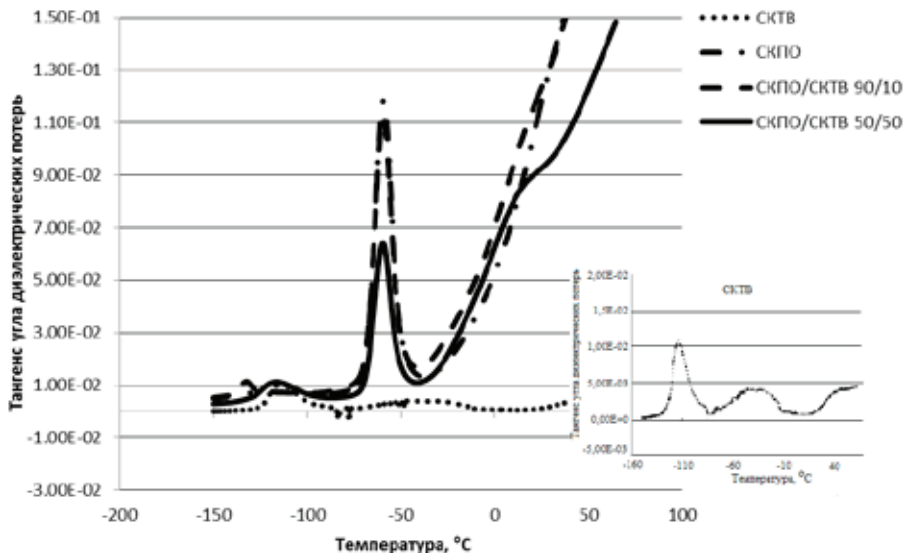


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от соотношения в смеси каучуков СКПО и СКТВ

Таблица 1. Температуры переходов смесей каучуков СКПО и СКТВ

Каучук СКПО/СКТ-В	Температура, °С	
	СКПО	СКТВ
100/0	-66,7	—
95/5	-66,3	-
92.5/7.5	-65,6	-
90/10	-64,7	-
85/15	-64,7	-
70/30	-65,9	-43,7
50/50	-66,2	-43,5
30/70	-65,3	-43,8
15/85	-65,4	42,7
10/90	-65,3	42,2
7.5/92.5	-65,2	-42,3
5/95	-65,2	-42,6
0/100	-	-42,1

Таблица 2. Значения модуля упругости смесей каучуков на основе смесей СКПО и полисилоксанов (15%) (180°C)

Марка каучука	Динамическая вязкость Па*с x10 <sup>-3</sup>		Действительный модуль, кПа x10 <sup>-2</sup>	
	1 мин	20 мин	1 мин	20 мин
СКПО	14,3	14,0	3,0	2,8
СКТН-Б	5,3	2,7	0,8	0,3
НД-8	6,5	5,2	0,9	0,6
СКТЭ-15	8,7	8,7	1,4	1,4
СКТФВ -8	8,3	8,5	1,6	1,6
СКТФТ-50	9,0	8,9	1,9	1,7
СКТФТ-100	9,2	9,3	1,7	1,5

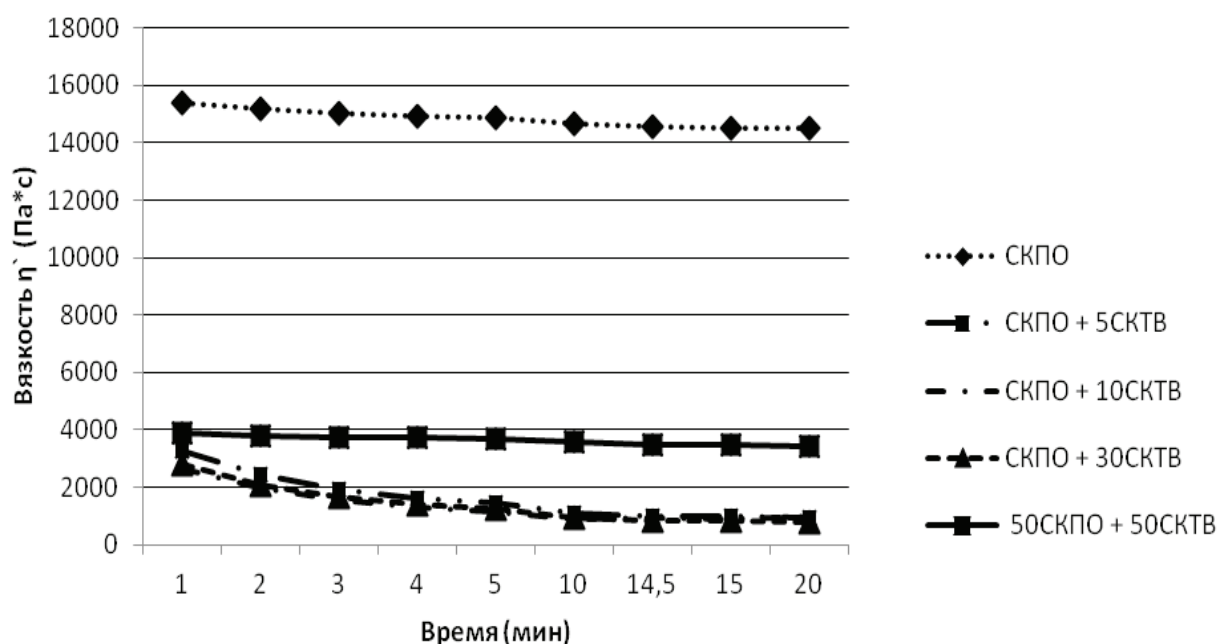


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости смеси каучуков от содержания СКТВ

силоксана добавлением полимеров, имеющих функциональные группы, которые могут реагировать с гидроксильными группами, например, аморфного кремнезема (Аэросила).

Таким образом, были приготовлены смеси полимеров на основе каучуков Т-6000 и СКТВ, содержащих Аэросил.

Как можно заметить из графика зависимости вязкости от времени, при добавлении Аэросила снижение вязкости, т.е. деструкция — значительно уменьшается (рисунок 4).

Введение Аэросила способствует существенному снижению деструкции [3]. Однако введение больших количеств Аэросила значительно повышает вязкость системы и модуль упругости образца, поэтому нами было определено допустимое количество Аэросила в расчете на каучук. Оно составляет ~ 20 массовых частей.

Было отмечено, что порядок смешения ингредиентов также значительно сказывается на свойствах, получаемой смеси. Был приготовлен ряд образцов, рецептура которых представлена в таблице 3.

Как оказалось, самым предпочтительным вариантом является тот, при котором Аэросил вводится непосредственно в эпихлоргидриновый каучук, а затем добавля-

ется полисилоксан. В этом случае деструкции резиновой смеси не наблюдается. Это можно заметить из данных по изменению вязкости, приведенных на рисунке 5.

В практике научных исследований композиционных материалов часто необходимо исследовать систему, состоящую из множества подсистем, каждая из которых влияет на конечные функции системы в целом. Это относится и к оптимизации свойств резиновой смеси, состоящей из большого числа ингредиентов. Увеличение или уменьшение количества каждого отдельного ингредиента существенно влияет на технологические и физико-механические свойства эластомера в целом.

Составление рецептуры резиновой смеси, обладающей оптимальными свойствами — достаточно трудоемкий процесс. Он связан с последовательным исследованием влияния каждого отдельного ингредиента на определение свойства при фиксированных значениях других компонентов смеси.

Суть двухфакторного планирования эксперимента заключается в целенаправленном исследовании влияния содержания в широких пределах двух компонентов резиновой смеси на требуемые свойства. Для выражения

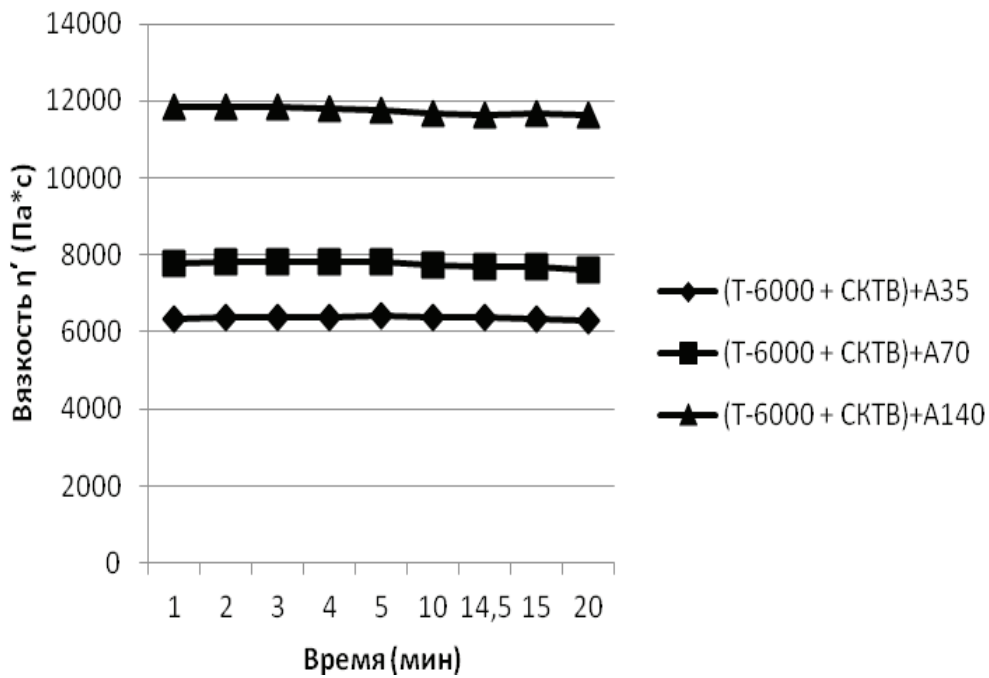


Рис. 4. Зависимость вязкости резиновых смесей на основе Т-6000 и СКТВ от времени прогрева (180°С)

Таблица 3. Рецептuru резиновых смесей с разной последовательностью вводимых ингредиентов

Компоненты	Количество каучука, массовые части									
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
СКТВ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Аэросил	0,35↑	0,7↑	1,4↑	0,35↓	0,7↓	1,4↓	0,35↑	0,7↑	1,4↑	1,4↓
Т-6000	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9

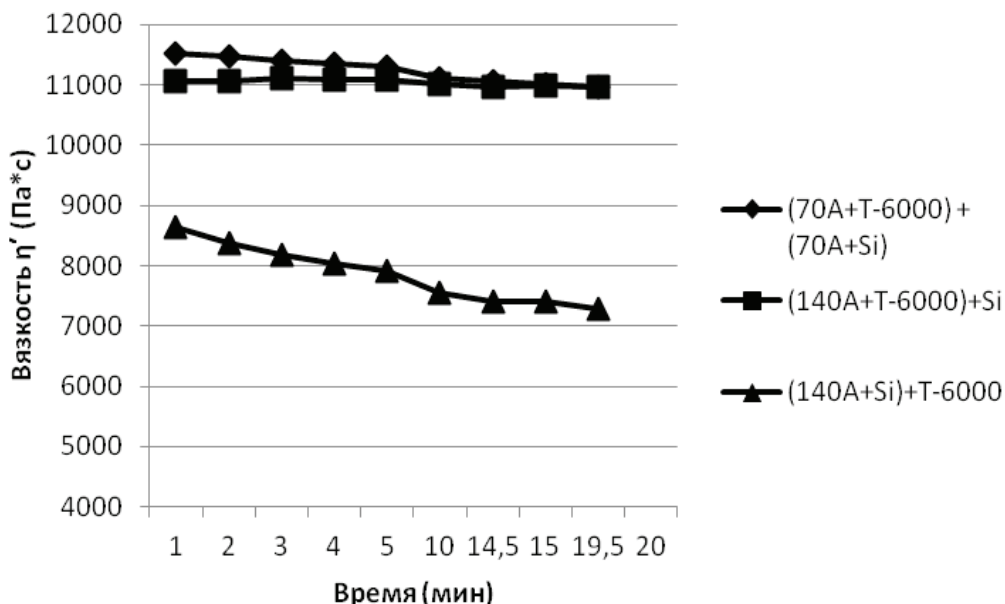


Рис. 5. Зависимость вязкости резиновых смесей на основе Т-6000 и СКТВ от времени прогрева (180 °С)

связи между концентрациями компонентов и исследуемыми свойствами резиновой смеси используется полином второй степени:

$$R = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (1)$$

где  $R$  — исследуемое свойство;  $b_i$  — коэффициенты уравнения;  $X_1, X_2$  — концентрации первого и второго компонентов резиновой смеси.

Для удобства обработки и расчета по уравнению (1) концентрации компонентов выражают не в массовых ча-

стях, а в условных единицах от  $-1$  до  $+1$ . Это позволяет создавать универсальные алгоритмы расчета и широко использовать ЭВМ при проведении исследования [4].

Предварительными испытаниями были выбраны начальные концентрации Аэросила и СКТВ и интервал ва-

рирования, которые равны соответственно  $20 \pm 5$  масс.ч. и  $15 \pm 5$  масс.ч. Дозировки компонентов исследуемых смесей (в условных единицах и массовых частях) представлены в таблице 4.

Таблица 4. Дозировки компонентов исследуемых смесей

Номер смеси	Дозировка компонентов, условные единицы		Дозировка компонентов, массовые части	
	$X_1$	$X_2$	$X_1$	$X_2$
1	-1	-1	15	10
2	+1	-1	25	10
3	-1	+1	15	20
4	+1	+1	25	20
5	0	0	20	15
6	+1	0	25	15
7	-1	0	15	15
8	0	+1	20	20
9	0	-1	20	10

$X_1, X_2$  — количества аэросила и СКТВ соответственно, содержащиеся в резиновой смеси.

Таблица 5. Физико-механические свойства резиновых смесей на основе каучука Т-6000 с добавкой СКТВ и Аэросила

Параметр	Значение параметра								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Модуль при 100% удлинении, МПа	1,5	1,8	1,3	1,6	1,4	1,7	1,3	1,4	1,5
Прочность при разрыве, МПа	11	14,7	9,6	12,7	14,6	15,7	9	11	14
Относительное удлинение при разрыве, %	575	653	579	667	679	707	549	607	693
Остаточное удлинение при разрыве, %	13	27	13	25	17	29	11	16	13
G` max time	598	805	410	503	556	667	497	462	658

Как видно из данных таблицы 5, наблюдается тенденция снижения модуля упругости при 100% удлинении, динамического модуля и остаточного удлинения при введении наибольшего количества СКТВ и наименьшего количества Аэросила. Полностью исключить Аэросил из состава ре-

зиновой смеси нельзя, так как он, как нами было установлено, препятствует протеканию процесса деструкции.

Прочность тоже уменьшается при таком соотношении Аэросила и СКТВ, но все же остается выше требуемого уровня (9,6 и 9 МПа) (таблица 5).

Литература:

1. «Синтетический каучук» под редакцией И. В. Гармонова. — Л., «Химия», 1976.
2. Румянцева, А. В., Клочков В. И., Курлянд С. К., Хвостик Г. М. Структура и свойства резин на основе органических окисей. — Молодой ученый. 2014. — № 14.1 (73.1) — с. 39–44.
3. Большой справочник резинщика Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. / Под ред. Резниченко С. В., М., издательский центр «Техинформ» 2012. — 744 с.
4. Клочков, В. И., Технологические испытания резиновых смесей: Методические указания / ЛТИ им. Ленсовета. — Л., 1988. — 40 с.

## Особенности определения групп с лабильным протоном систем с разветвленной надмолекулярной организацией

Шумилов Филипп Александрович, студент; Хорева Алина Хайдаровна, аспирант  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

**Ключевые слова:** структура полимеров, детонационные наноалмазы, группы с лабильным протоном, метод Чугаева-Церевитинова

### Введение

Для анализа характеристик многих полимеров необходимо знать количество, содержащихся в них, гидроксильных групп. Тем временем, это так же является важной характеристикой для наполнителей. Знание количества гидроксильных групп позволяет количественно вводить их в полимерную матрицу, а так же воздействовать на них различными модификаторами, тем самым, обеспечивая равномерное распределение данного наполнителя в полимерной матрице. А так как известно, что любая резина это есть совокупность полимеров и наполнителей, то задачу определения этих групп можно считать как одну из основополагающих.

Одним из методов по определению количества групп с лабильным протоном (ГЛП), которыми являются и гидроксильные группы, является метод Чугаева-Церевитинова, основанный на реакции Гриньяра. Со временем данный метод, в связи с появлением новых методов анализа, таких как ЯМР стал терять первоначальную актуальность, что так же можно связать с тем, что реактивы Гриньяра по своей природе являются неустойчивыми соединениями и сложны в обращении, а так же с достаточно трудоемким приготовлением образца. Но с учетом выделяющей, на фоне других методов, особенностью этого метода, такой как измерение стерически доступных функциональных групп на поверхностях образца, данный метод без сомнений будет полезен в научной работе. Такой вид измерений позволяет отделить поверхностные группы от их общего количества. В свою очередь, это позволяет расширить спектр применения метода не только на полимеры, растворы которых без сомнения обладают сложной структурой, а так же на высокодисперсные вещества, которые, как правило, образуют агрегаты, другими словами, структуры со скрытыми внутри нее функциональными группами.

Целью данной работы стало освещение некоторых аспектов работы метода Чугаева-Церевитинова, как с полимерами, так и с высокодисперсными веществами, а так же выявление важных параметров, которые влияют на получаемые им результаты.

### 1. Метод Чугаева-Церевитинова

Метод Чугаева-Церевитинова основан на измерении объема выделяющегося метана при реакции алкилмаг-

нийгалогенида с гидроксильными группами исследуемого вещества.

Получают реактив Гриньяра [1] взаимодействием иодистого метила с магниевыми стружками в среде дибутилового эфира:



Детонационные наноалмазы (ДНА), содержащие гидроксил, реагируют с алкилмагниидом по уравнению:



Поскольку реакция гидроксильных групп с магниорганическими соединениями протекает практически количественно, при такой реакции количество моль выделившегося метана совпадает с количеством моль гидроксильных групп во взятой навеске (одна гидроксильная группа при реакции дает одну молекулу метана).

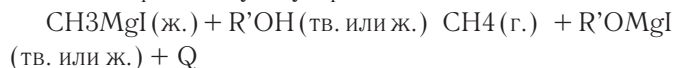
Основными достоинствами данного метода являются:

- Простота использования
- Быстрота измерений (для полимеров)
- Полнота измерений ГЛП (химический метод)
- Однозначность результатов (единственность пути протекания реакции)
- Возможность определять ГЛП
- Возможность измерения образцов малой массы

Но при этом необходимо упомянуть, что возможность определять ГЛП является как достоинством, так и слабостью данного метода, так как делает его не селективным по отношению к гидроксильным группам. Таким образом, метод Чугаева-Церевитинова даст максимальное допустимое количество гидроксильных групп. Из чего следует, результаты, полученные другими методами, превышающие или дающие более низкие значения, чем метод Чугаева-Церевитинова, должны подвергаться дальнейшему переосмыслению. Это так же указывает на то, что, не будучи уверенным в наличии в полимере только гидроксильных групп, необходимо, проводить измерения в совокупности с другими методами по определению гидроксильных групп.

### 2. Кинетика процесса

Рассмотрим следующую реакцию:



Согласно данному уравнению протекания реакции можно сделать следующие выводы:

1. При увеличении температуры происходит смещение в сторону реагентов, т.к. реакция — экзотермичная.

2. При увеличении давления происходит смещение в сторону реагентов, т.к. в газовой фазе находится только метан.

Таким образом, реакцию лучше всего проводить при атмосферном давлении и пониженных температурах.

### 3. Другие методы определения гидроксильных групп

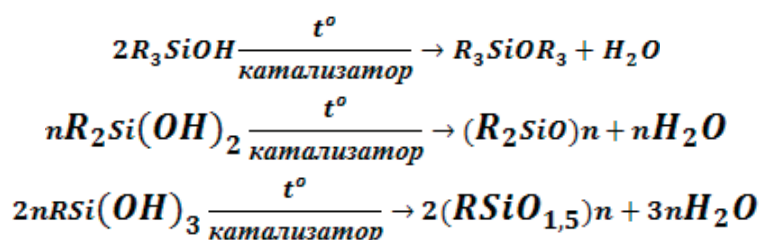
Так как для работы необходимо знать действительное значение поверхностных групп, то и сравнивается метод Чугаева-Церевитинова с количественными, а не качественными методами определения гидроксильных групп,

такими как ЯМР или метод определения гидроксильных групп по объему воды, выделившейся при конденсации силанола (для полимеров) [2].

Следует отметить, что данные методы имеют ряд недостатков, которые не позволяют полностью доверять полученными ими данным.

Так для ЯМР идеальным является исследование изолированной цепи, а не раствора, что вносит свои коррективы в результат, плюс к этому метод является довольно сложным, потому требует специальной подготовки персонала.

Для метода определения по воде основным недостатком является не однозначность прохождения реакции:



Так же при небольших концентрациях гидроксильных групп или в силу малого количества образца, точность метода падает.

## 4 Экспериментальные данные

### 4.1 Приспособление установки для сыпучих веществ

В роли образца для измерений были выбраны детонационные детонационные наноалмазы (ДНА). В силу того, что частицы используемого нами порошка-наполнителя имеют сложную фрактальную структуру, установка по определению ГЛП, предназначенную для полимеров [3] потребовалось модифицировать. В ходе модификации установки, были использованы, так называемые, колбы «штаны» с плоскодонной частью колбы вместо шара,

а также в схему была включена магнитная мешалка для более интенсивного и равномерного перемешивания. Кроме того, реакция между ДНА и реактивом Гриньяра проходила в среде аргона. Измерительная шкала заключена в защитный термостабилизирующий корпус, внутри которого заключен термометр, для корректировки объема газа в установке на нормальную температуру. Олигомер, как затворная жидкость, подбирается таким образом, чтобы в метан не растворялся в нем. Схема установки для определения количества гидроксидов по методу Чугаева-Церевитинова изображена на рисунке 1.

С помощью этой установки были измерены ГЛП на поверхности наполнителя — детонационных наноалмазов (ДНА), различных производителей и проходящие разные технологические пути отчистки [4, 5]. Предварительные данные этой работы были заложены в основу подготовки

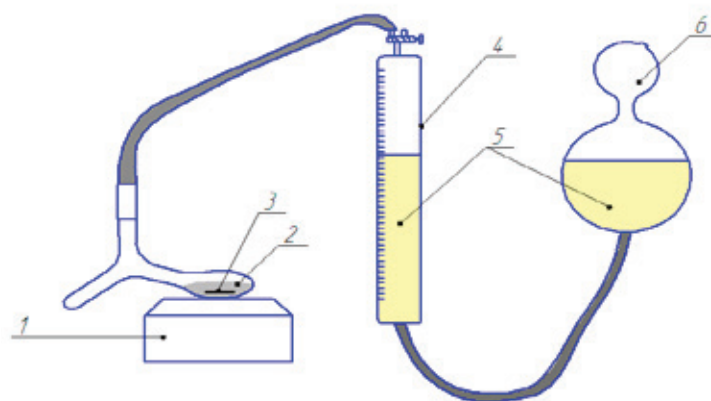


Рис. 1. Схема установки для определения гидроксидов

1 — магнитная мешалка; 2 — смесь высокодисперсного вещества и реактива Гриньяра; 3 — магнитная мешалка; 4 — трубка со шкалой; 5 — затворная жидкость; 6 — воронка.

ДНА для введения в полимерную матрицу, для достижения улучшения прочностных свойств [6].

#### 4.2 Особенности измерения полимеров

Доступность измеряемых функциональных групп напрямую зависит от структуры раствора, в связи с этим был поставлен эксперимент по определению ее зависимости от концентрации полимера. Для этого был приго-

товлен раствор блок-сополимера (ПДМС и лестничный фенилсилсесквиоксан) в дибутиловом эфире предельной концентрации А. Далее, разбавлением вдвое, было приготовлено еще 4 раствора. Растворитель подбирался одинаковый со средой реактива Гриньяра. Объем образца всегда был одинаковый. Количество используемого реактива Гриньяра бралось с избытком и всегда одинаковое количество. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Количественная зависимость функциональных групп от концентрации полимера

Концентрация	A/16	A/8	A/4	A/2	A
масс.% ОН групп	17,68	9,32	3,11	0,84	0,48

Важным фактом является то, что все измерения проводились в среде инертного газа. Связано это с тем, что возможно протекание побочных реакций между реактивом Гриньяра и водой воздуха, что может привести к ошибке. Не соблюдение этого условия может изменять результат в несколько раз. Так при проведении измерений в среде

воздуха в области малых концентраций полимера, наблюдалось ошутимое поглощение газа образцом. Учет композиционной неоднородности связанной с природой полимеров и условиями синтеза в данном опыте не учитывался. Зависимость количества групп с лабильным протоном от концентрации полимера в растворе представлена на рисунке 2.

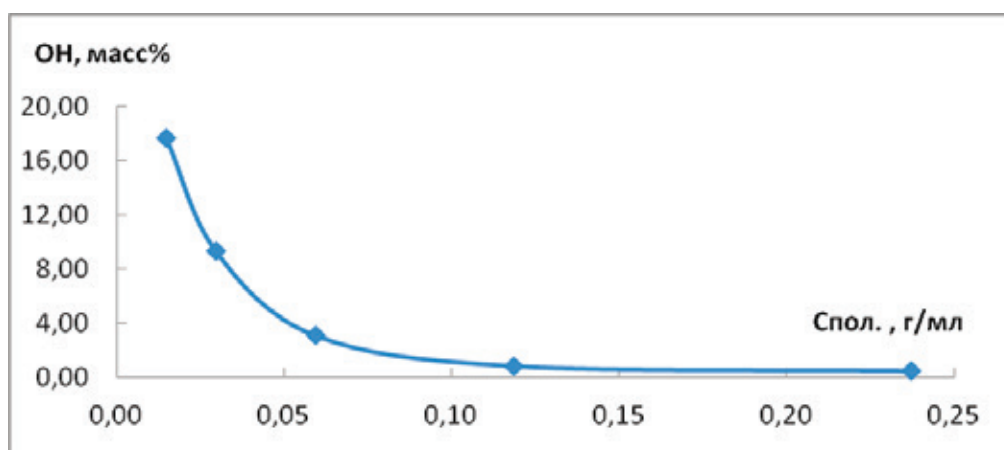


Рис. 2. Зависимость количества групп с лабильным протоном от концентрации полимера в растворе

#### Обсуждение результатов

Исходя из данных таблицы 1 и рисунка 2 можно сделать вывод, что с увеличением концентрации количество измеряемых групп с лабильным протоном уменьшается с увеличением концентрации полимера. Скорее всего, это связано с изменением количества растворителя на молекулу полимера.

Клубок полимерных макромолекул сворачивается с увеличением концентрации, и молекулам реактива Гриньяра сложнее добраться до функциональных групп, которые находятся внутри клубка. Такое распределение открывает возможность качественно сравнить размеры клубка между собой, что может использоваться для подбора концентрации при покрытии трековых мембран [7].

Используя модифицированный метод Чугаева-Цервинтина с ЯМР можно оценить долю латентных функцио-

нальных групп, а дополняя эту информацию распределением количества ГЛП по концентрациям оценить степень раскрытия клубка. Это позволит по-новому взглянуть на структуру растворов полимеров.

Метод Чугаева-Цервинтина, изначально, использовался для определения ГЛП полимеров, но был так же приспособлен для сыпучих веществ, что позволяет использовать его в более широком спектре практических задач.

#### Выводы

1. Создана система для измерения ГЛП сыпучих веществ.
2. Использование метода Чугаева-Цервинтина для сыпучих веществ, позволяет проводить более широкий спектр работ одним методом.



3. Проведение измерений в среде инертного газа позволит повысить точность измерений, а так же избежать ошибок.

4. Данный метод может успешно применяться для индикации синтезируемых полимеров.

5. Для анализа структур растворов полимеров может использоваться комбинация методов ЯМР с модифицированным методом Чугаева-Церевитинова.

#### Литература:

1. Сергеев, Г. Б. Нанохимия: учебное пособие / Г. Б. Сергеев. — М.: КДУ, 2009. — 336 с.
2. Крешков, А. П. и др. «Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, М.: Госхимиздат, 1962. — с. 253–254.
3. Иоффе, С. Т., А. Н. Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. — Москва, «Химия». — 1963. — с. 14–19.
4. A. P. Voznyakovskii, F. A. Shumilov, A. Kh. Ibatullina, I. V. Shugalei «Environmental Issues Related to Preparation of Detonation Nanodiamonds. Surface and Functionalization» // Russian Journal of General Chemistry, 2012, — V. 82. — N.13. — p. 2253–2255.
5. А. П. Возняковский, Ф. А. Шумилов, А. Х. Ибатуллина, И. В. Шугалей «Экологические проблемы получения детонационных наноалмазов. Поверхность и функционализация» // Журнал Экологическая химия: Санкт-Петербург, 2012. — Том 21. — Выпуск 3. — с. 164–167.
6. И. А. Няпшаев, А. В. Анкудинов, А. П. Возняковский «Атомно-силовая микроскопия супрамолекулярной организации и прочностных свойств ультратонких пленок полисилоксановых блоксополимеров» // Физика твердого тела, 2011, том 53, 9 вып., — с. 1783–1790.
7. Voznyakovskii, A. P., Kudoyarov M. F., Patrova M. Y. Modification of the track membrane surface by ultrathin films of polysiloxane block copolymers // Technical Physics Letters. — 2007. — Т. 33. — № . 8. — с. 715–718.

## Модифицированные дорожные битумы с улучшенными характеристиками

Хайруллин Руслан Ренатович, магистрант

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)

Матвеева Лариса Юрьевна, доктор технических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*В статье рассматриваются возможности модификации дорожных битумов различными полимерными добавками и карбонизированными отходами лигнина с целью улучшения качества дорожных асфальтовых покрытий. Приведены предварительные экспериментальные результаты основных характеристик образцов модифицированного дорожного битума марки БНД 60/90.*

Несмотря на достаточно большое количество научных работ, исследований и публикаций, посвященных улучшению качества дорожных покрытий, данный вопрос для России остается весьма актуальным. Асфальтобетонные покрытия на основе обычных битумов не способны обеспечить в условиях современного интенсивного движения требуемых физико-механических, физико-химических характеристик и, соответственно, не обеспечивают их долговечность. Качество асфальтобетонных покрытий напрямую связано со свойствами используемых дорожных материалов, и, в первую очередь, со свойствами битумов. Именно битумы наиболее сильно подвержены изменениям под воздействием транспортных нагрузок и атмосферных условий. Влиять на эксплуатационные свойства битумов и изменять их физико-химические и физико-механические характеристики можно путем модификации различными полимерными добавками.

Содержание битумов в асфальтобетонных смесях невелико и, как правило, составляет от 5 до 8 масс.%. Тем не менее, именно свойства битумов определяют эксплуатационное состояние и долговечность асфальтобетонного дорожного покрытия.

В настоящее время имеется богатый выбор различных полимерных материалов для модификации битумов благодаря большому разнообразию синтетических материалов и отходов производства, предлагаемых нефтехимическими производствами [1]. Рассмотрим основные классы этих соединений: термопласты, эластомеры и термоэластичные синтетические полимерные материалы.

*Термопласты* — высокомолекулярные соединения, которые состоят из линейных или малоразветвленных полимеров, размягчающихся при нагревании. При охлаждении они становятся твердыми. Добавки термопластов, как правило, повышает вязкость и жесткость битумов при

нормальных рабочих температурах: от  $-30^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ . В то же время, термопласты не оказывают существенного влияния на эластичность битумов. В битумах, модифицированных термопластами, существует тенденция разделения фаз самого битума и модифицирующей добавки — полимера. Такие битумные композитные составы неустойчивы к хранению и должны готовиться непосредственно перед использованием на асфальтобетонном заводе. В качестве термопластов чаще всего используются отходы полиэтилена и атактического (нестереорегулярного) полипропилена.

*Эластомеры* — полимерные соединения, состоящие из гибких длинных цепочек с широкими боковыми разветвлениями. Эластомерами они называются потому, что сохраняют эластичность в широком диапазоне температур: от низких ( $-50$  —  $-60^{\circ}\text{C}$ ) и до достаточно высоких ( $+100$  —  $+150^{\circ}\text{C}$ ). При добавке эластомеров в битумы повышается вязкость и, что очевидно, улучшается эластичность битума. Но системы битум — эластомер также неустойчивы при хранении. Для предотвращения разделения фаз между битумом и синтетическими полимерными материалами требуется постоянное перемешивание. В качестве эластомеров нередко используют отходы или некондиционный натуральный или регенерированный каучук и различные полибутадиены.

*Термоэластичные синтетические полимерные материалы* для модификации битумов начали применять с 1965 г. Термоэластичные синтетические материалы размягчаются при температурах выше обычных рабочих температур и хорошо деформируются. Самым известным представителем группы термоэластичных пластмасс является стирол-бутадиен-стирол (СБС). Этот материал представляет собой блоксополимер, состоящий из блоков стирола и полибутадиена. Добавка СБС к битуму может составлять от 3 до 6% масс. Необходимое количество добавляемого материала зависит от дисперсного состояния вводимого вещества: если СБС вводится в битум в мелкодисперсной форме, то расход уменьшается, если в крупнодисперсной форме, то требуется большее количество модификатора.

На сегодняшний день наиболее популярными полимерными модификаторами являются термоэластопласты типа СБС: *Kraton D* (продукт, выпускаемый компанией *Kraton Polimers*), *Calprene* (продукт компании *Dynasol*) и некоторые другие. Довольно широкое применение также находят синтетические латексы серии *Butonal NS* (продукты компании *BASF*) и полимеры серии *Elvaloy* (продукты компании *Du Pont*). Выше перечисленные полимерные добавки снижают чувствительность битумов к изменениям температуры, увеличивают когезионную прочность, повышают теплостойкость и, одновременно, придают битуму хорошую эластичность, то есть, улучшают поведение битумом при низких температурах, что, в свою очередь, способствует повышению эксплуатационных характеристик дорожных асфальтовых покрытий, таких, как прочность, сдвигоустойчивость и трещиностойкость.

Причиной, по которой на сегодняшний день ограничено широкое применение модифицированных битумов, является относительно высокая стоимость выше перечисленных полимерных добавок. Так, например, введение в битум 2,5–3,5% термоэластопластов или 1–1,5% термопластов увеличивает их стоимость в 1,5–2,5 раза.

Опыт показал, что использование более дешевых полимеров, таких, как термопласты на основе этилена и некоторых других простых и доступных полиолефинов не обеспечивает существенное уменьшение стоимости модифицированных битумов вследствие необходимости большего их содержания в связующем. Кроме того, термопласты не придают битумам ряда особенных и необходимых свойств автодорожных связующих, таких, как сочетание эластичности и высокой теплостойкости, повышенной пластичности и деформационной устойчивости при низких температурах. Термопласты не обеспечивают и некоторые другие специальные свойства битумов, например, при их использовании довольно проблематично обеспечить хорошую адгезию битумов к минеральным наполнителям.

Для решения указанной проблемы, а также для снижения материальных затрат в ряде европейских стран используют комплексную модификацию битумов полимерными добавками разных классов: более дорогой полимер частично заменяют на более дешевый, не такой высокоэффективный, но с учетом того, что замена не приводит к существенному ухудшению качества дорожного покрытия. Примером такой реализации принципа комплексной модификации битумов стала разработка полимерного модификатора «Полидом», стоимость которого в 1,5–2 раза ниже стоимости аналогичных зарубежных полимерных добавок. В основе данного модификатора — вторичный полиэтилен (ПВТ). ПВТ представляет собой недорогой продукт переработки отходов полиэтилена высокого давления. Введение ПВТ улучшает когезионную прочность, повышает теплостойкость битумов, однако, такая модификация делает систему битум — полимерная добавка более жесткой. Об этом также свидетельствует резкое увеличение вязкости модифицированного битума.

Для придания битуму необходимой эластичности и улучшения его низкотемпературных характеристик вторичный полиэтилен иногда соединяют с небольшим количеством синтетического латекса *Butonal NS 104*. Для лучшей совместимости исходных компонентов и полученного таким образом модификатора с битумом, и также для снижения жесткости битумополимерной системы дополнительно используют также такие пластификаторы, как нефтяные экстракты, масла и некоторые другие нефтепродукты.

Снизить стоимость модификаторов битумов также можно используя подходящие для этих целей отходы химических и нефтеперерабатывающих производств. При этом попутно решается важная задача их утилизации.

В литературных источниках имеются сведения о применении отходов целлюлозно-бумажной промышленности и заводов по производству спирта — лигнинов в до-

рожном строительстве. Отвалы лигнинов представляют экологическую опасность, т.к. лигнины горят также, как торфяники, а на их утилизацию тратятся огромные средства. [2]. Кроме этого, обширные отвалы лигнинов занимают полезные земельные площади, которые, например, могут быть рационально использованы в сельском хозяйстве или в других более выгодных с точки зрения экологии целях.

Целью настоящей работы является разработка усовершенствованных модифицированных составов битумов с комплексом улучшенных характеристик для широкого использования в составах дорожных покрытий, а также — гидроизолирующих и антикоррозионных защитных покрытий в промышленном и гражданском строительстве. Для модификации битумов нами предполагается использовать отходы производств синтетических каучуков (активированные каучуковые реакторные массы) и карбонизированный лигнин, а вернее, наноглеродный продукт на основе лигнина. Лигниновый отход — природный растительный материал, обработанный высокотемпературным способом, представляет собой порошкообразный частично наноглеродный продукт [3]. Отходы производства синтетических каучуков и карбонизированного лигнина проявляют пластические свойства, особенно при повышенных давлении и температуре, во влажном состоянии, и способствуют формированию высокопрочных морозостойких полимерных композиций. Термообработанный лигнин имеет высокоразвитую удельную поверхность (~700–750 кг/м<sup>3</sup>), в составе полимерных композиций обладает структурирующей способностью на

наноуровне, придавая полимерным композициям высокую когезионную прочность. На рисунках 1 и 2 представлено изображение структуры и микроструктуры частиц карбонизированного лигнина. Микрофотографии получены с помощью метода электронной микроскопии. Самые мелкие элементы структуры имеют наноразмерный характер.

Отходы синтетических каучуков также могут успешно использоваться в составе битумных связующих и мастик для повышения морозостойкости, когезионной прочности и низкотемпературной эластичности, что существенным образом сказывается на качестве и долговечности покрытий. Попутно при использовании отходов в дорожных покрытиях решается задача утилизации многотоннажных промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду.

В качестве модификаторов для дорожного битума БНД60/90 нами были опробованы следующие продукты: углеводородная смола «Пикар Н–134» (представляет собой продукт на основе отходов реакторных масс каучука). Смола выбрана с целью решения проблемы ее утилизации, а также решения задачи улучшения свойств битума. Карбонизированный лигнин — наноглеродный продукт на основе лигнина выбран с целью формирования более качественной и менее дефектной микроструктуры битума на наноуровне. Элементный состав порошка карбонизированного нанолгнина (% весовой/% атомный) по результатам количественного анализа рентгеновского спектра следующий:

C — 82,38/84,92; N — 13,11/11,59; O — 4,51/3,49

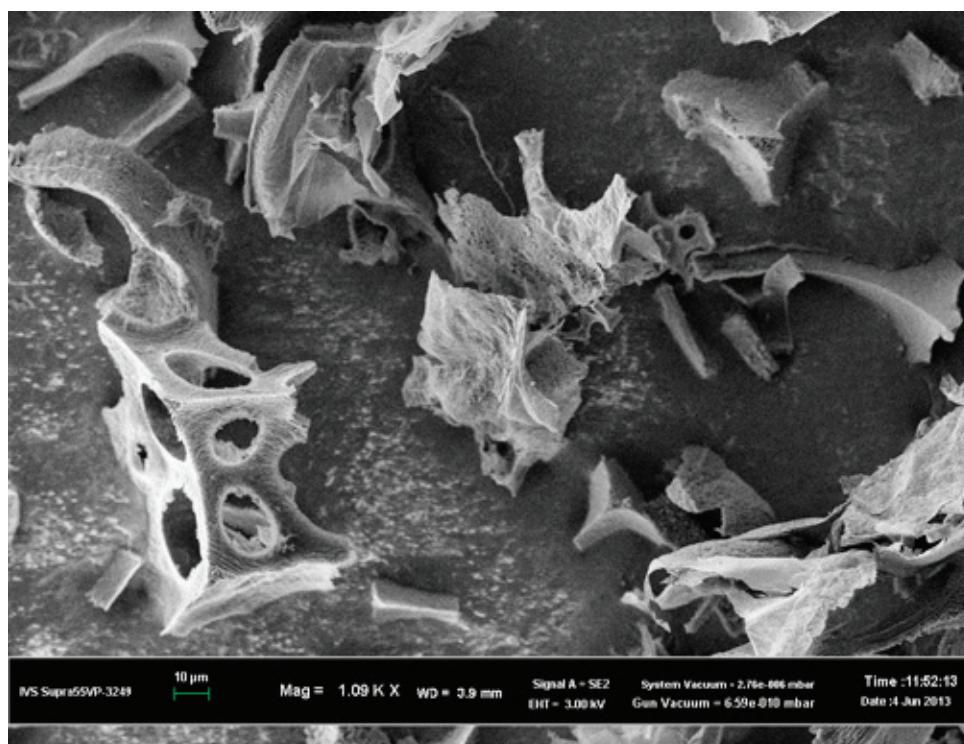


Рис. 1. Микрофотография частиц карбонизированного лигнина

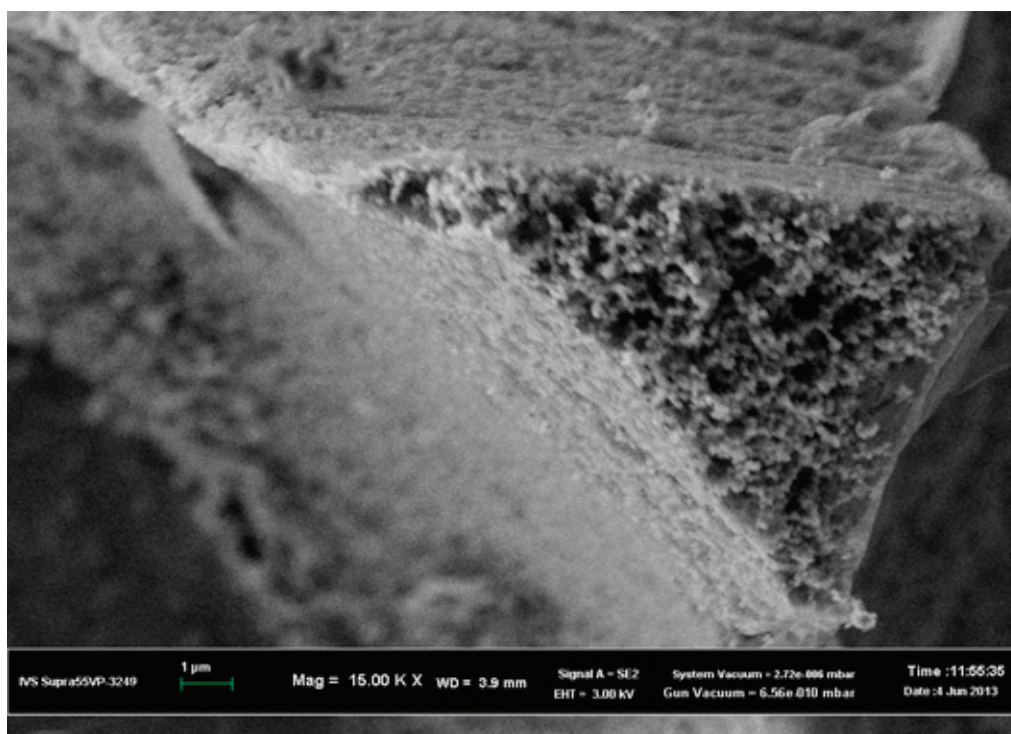


Рис. 2. Микроструктура частицы карбонизированного лигнина

В качестве основного битумного связующего был выбран наиболее популярный и широко применяемый битум марки БНД 60/90 с исходными показателями:

- глубина проникания иглы 0,1 мм: при 25°C — 71, при 0°C — 21;
- температура размягчения по кольцу и шару — 50°C;
- растяжимость: при 25°C — 108,5 см, при 0°C — 3,7 см.

На начальном этапе исследований нами установлено, что модификация битума с помощью углеводородной смолы «Пикар Н-134» в ее исходном состоянии не дает существенных преимуществ в свойствах битумного вяжущего. Кроме этого, смола плохо совмещается с битумом обычным методом перемешивания в разогретом битуме.

С добавлением нанолигнина получены предварительные оптимистичные данные и выявлены зависимости важнейших показателей свойств битума от процентного содержания добавки нанолигнина. Эти результаты приве-

дены в таблице. Как можно заметить из данных, приведенных в таблице, характеристики отличаются в лучшую сторону от исходных показателей. По сравнению с исходными показателями битума, при введении от 0,5% до 1,5% нанолигнина, наблюдается снижение пенетрации при 25°C на 11–18%, снижение пенетрации при 0°C на 5–19%, увеличение температуры размягчения на 3–7%, уменьшение растяжимости при 25°C на 82–90%.

Эластичность изначально присуща полимерно-битумным вяжущим (ПБВ), и в случае добавки каучуковой смолы в БНД 60/90 мы не определяли данный показатель. При добавлении нанолигнина в БНД 60/90 необходимо определять эластичность, т.к. нанодисперсный порошок может существенно влиять на этот показатель.

Наноуглеродный продукт на основе карбонизированного лигнина проявляет себя как структурный модификатор битума, при этом, при увеличении содержания нанолигнина эластичность битума падает, и битум становится более вязким.

Таблица 1. Влияние содержания добавки нанолигнина на свойства битума БНД 60/90

Показатели / содержание нано-добавки, % масс.	Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	Пенетрация при 0°C, 0,1 мм	Температура размягчения, °C	Растяжимость при 25°C, см	Эластичность при 25°C, %
0,5	60	21	51,7	18,0	19,4
0,7	60	–	52,3	17,7	19,8
1,0	58	20	52,5	19,9	14,1
1,2	58	–	53,8	17,1	13,5
1,5	63	17	52,9	13,3	11,3

В дальнейшем нами планируются эксперименты по увеличению эластичности битума с использованием на-нолигнина и отхода каучуковых реакторных масс — углеводородной смолы «Пикар Н-134», в совокупности. Ве-

роятно дополнительное использование пластификаторов для придания модифицированному битуму необходимой эластичности.

Литература:

1. Розенталь, Д. А., Куценко В. И., Мирошников Е. П. Модификация битумов полимерными материалами. // Строительные материалы. — 1995. — № 9. — с. 23–25.
2. Киселев, В. П., Гоготов А. Ф., Бугаенко М. Б., и др. Добавка для битума на основе модифицированных гидролизным лигнином хлорорганических отходов химических производств // журнал Сибирского федерального университета Engineering & Technologies. — 2013. — № 8. — с. 885–894.
3. С. М. Крутова, А. П. Возняковский, А. А. Гордин, Д. И. Савкинг, И. В. Шугалейд. Экологические проблемы использования древесной биомассы. Переработка лигниновых отходов. // Экологическая химия. — 2015. — № 1. — С. 29–40.

## Диэлектрическая спектроскопия бутадиен-нитрильных каучуков

Омельченко Анастасия Николаевна, аспирант, научный сотрудник;

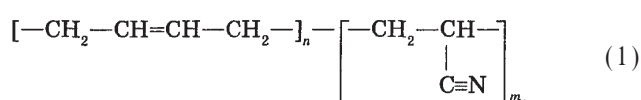
Рамш Александр Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Курлянд Сергей Карлович, доктор технических наук, профессор

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Методом диэлектрической спектроскопии исследованы бутадиен-нитрильные каучуки, различающиеся условиями синтеза. Проведено сравнение некоторых импортных и отечественных марок каучуков.*

Промышленные бутадиен-нитрильные каучуки, представляемые обычно структурной формулой:



являются по существу композиционными материалами, состоящими из смеси молекул различной молекулярной массы и различной структуры [1]. Бутадиеновые части молекулы каучука характеризуются по микроструктуре наличием около 70% транс-1,4 звеньев и приблизительно около 15% цис-1,4 и транс-1,2 звеньев. Кроме этого, в зависимости от условий синтеза и особенностей технологического процесса, в цепях полимера присутствуют микроблоки обоих исходных сомономеров [2].

Основной фактор, определяющий свойства бутадиен-нитрильных каучуков — наличие высокополярной нитрильной группы, что в рамках диэлектрической спектроскопии обеспечивает достаточно высокую чувствительность указанного метода к особенностям структуры промышленных каучуков [3].

Нами методом диэлектрической релаксации проводились исследования образцов бутадиен-нитрильных каучуков, различающихся условиями синтеза и произ-

водителями. В результате проведенного исследования с помощью диэлектрических спектров представленных материалов были выявлены и охарактеризованы особенности структуры каучуков этого типа.

Измерения образцов проводили в диапазоне температур от минус 140°C до плюс 50°C, перекрывающем основную область релаксационных переходов, с использованием диэлектрического моста TR-9701 с трехэлектродной диэлектрической ячейкой. Измерения выполняли в режиме непрерывного сканирования по температуре со скоростью не выше 1°C в минуту на фиксированной частоте 110 Гц.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для бутадиен-нитрильного каучука СКН-32. Интенсивный максимум тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  при температуре около минус 20°C, сопровождаемый скачком диэлектрической проницаемости, соответствует стеклообразному переходу каучука ( $\alpha$ -переход).

Температурное положение этого перехода однозначно связано с составом каучука. При этом интенсивность в максимуме потерь  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ , а также абсолютная величина скачка диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на переходе тем больше, чем больше квадрат дипольного момента кинетического сегмента каучука. В области низких темпе-

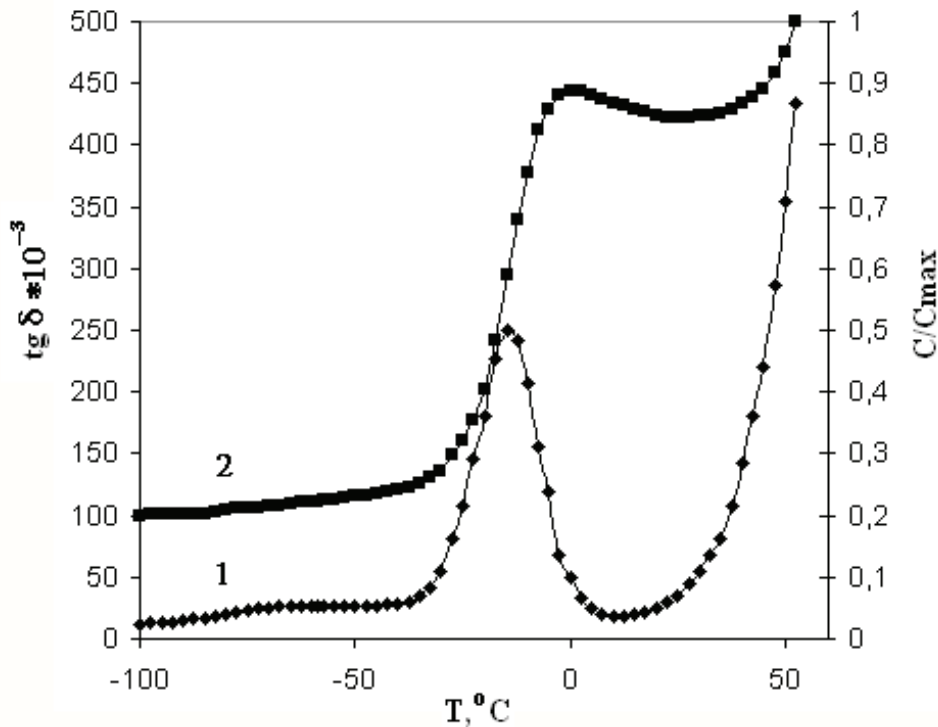


Рис. 1. Тепловой спектр каучука СКН-32:  
**1** — зависимость значения  $C/C_{max}$  от температуры;  
**2** — зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta \cdot 10^{-3}$  от температуры.

ратур около минус  $70^{\circ}\text{C}$  присутствует широкий  $\beta$ -переход нитрильной группы. Интенсивность и общий вид этого перехода определяется концентрацией нитрильных групп, её дипольным моментом и характером её взаимодействия с локальным дипольным окружением.

Нами исследованы 10 образцов разных опытных партий бутадиен-нитрильного каучука с содержанием  $CAN=18$ , различающиеся технологическими условиями подачи мономеров и типом эмульгатора.

На рисунке 2 представлены данные диэлектрической спектроскопии для образцов нескольких опытных партий.

В образцах № 4 и № 10 из разных опытных партий имеем совпадение по температурному положению  $\alpha$ -перехода, который наблюдается при температуре около минус  $40^{\circ}\text{C}$ .

В образце № 2, в отличие от других образцов, подача нитрильного мономера проводилась в две точки реактора. Это привело к получению материала соответствующего среднему составу остальных образцов. Появление двойного максимума вследствие фазового разделения в готовом материале обусловлено композиционной неоднородностью материала. Состав фаз указывает на присутствие в цепях полимеров фракции, обогащенной соответствующим мономером. Низкотемпературный максимум соответствует фракции, обогащенной бутадиеновыми звеньями; высокотемпературный — нитрильными звеньями.

Подобное проявление неоднородности наблюдалось в реальных партиях промышленных каучуков (рисунок 3).

На рисунке 3 для образцов 2 и 3 наблюдаем расщепление максимума  $\alpha$ -перехода и значительное расширение температурной области стеклообразного перехода.

Процесс синтеза каучука на основе двух сомономеров, существенно различающихся по реакционной способности, приводящий к расширению или расщеплению области перехода, закладывается, по-видимому, на различных стадиях конверсии. Для образцов, взятых из реактора на различных стадиях конверсии, соответствующие спектры представлены на рисунке 4.

На начальной стадии процесса формируются молекулы состава приблизительно с 26% нитрила. Далее переход сдвигается вниз по температуре, что указывает на образование фракции обогащенной бутадиеном.

Поскольку все эти фракции остаются в реакционной массе, это вероятно и является основной причиной расширения температурной области стеклообразного перехода в реальных промышленных каучуках.

По данным, полученным с помощью метода диэлектрической релаксации, можно сделать вывод о том, что микроструктура каучуков во многом зависит от конверсии мономеров. Более подробно влияние этого фактора описано в монографии [4].

Представляло интерес сравнить диэлектрические спектры бутадиен-нитрильных каучуков разных отечественных и импортных производителей (рисунок 5).

Стеклообразный переход в отечественном каучуке СКН-26 шире, содержание нитрила в нём несколько выше, о чём свидетельствует сдвиг  $\alpha$ -перехода в сторону

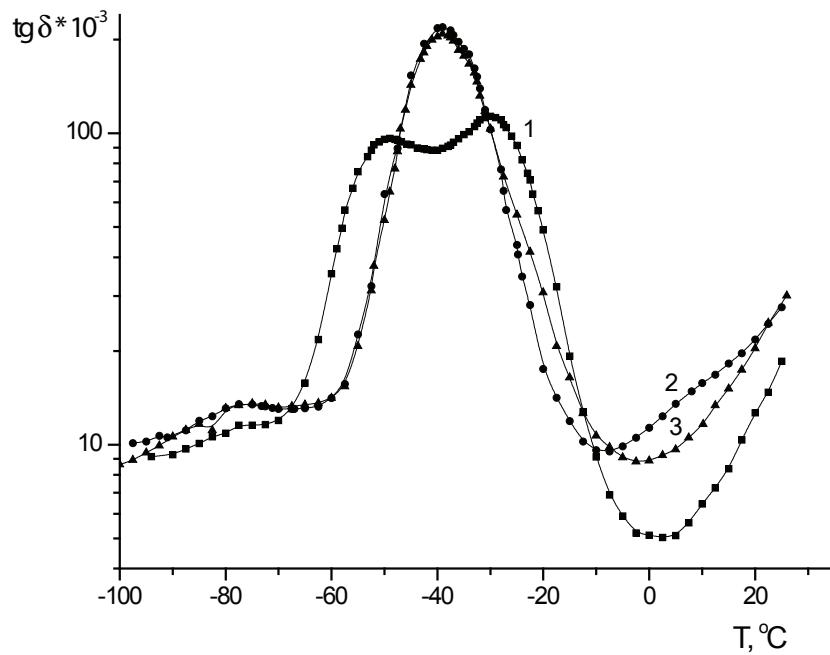


Рис. 2. Диэлектрическая спектроскопия отечественных образцов СКН-18: 1 — образец № 2, 2 — образец № 4 и 3 — образец № 10.

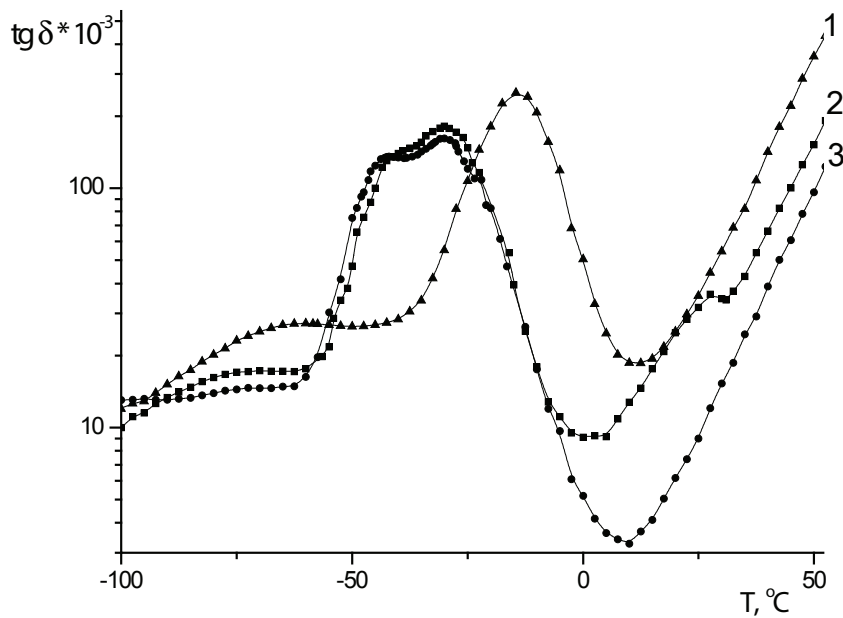


Рис. 3. Диэлектрическая спектроскопия бутадиен-нитрильных каучуков промышленных партий: 1 — образец 1 (содержание ACN = 26), 2 — образец 2 (содержание ACN = 18) и 3 — образец 3 (содержание ACN = 18).

положительных температур. Образец NBR-41 идентичен по составу образцу Perbunan (температуры  $\alpha$ -переходов совпадают), но в NBR-41 присутствуют посторонние добавки, о чём говорит широкий переход при температуре около плюс 15°C.

На рисунке 6 представлены диэлектрические спектры также трёх импортных каучуков и для сравнения спектр каучука Perbunan фирмы Bayer.

Анализируя положение  $\alpha$ -перехода, можно сделать вывод, что все каучуки несколько различаются по содер-

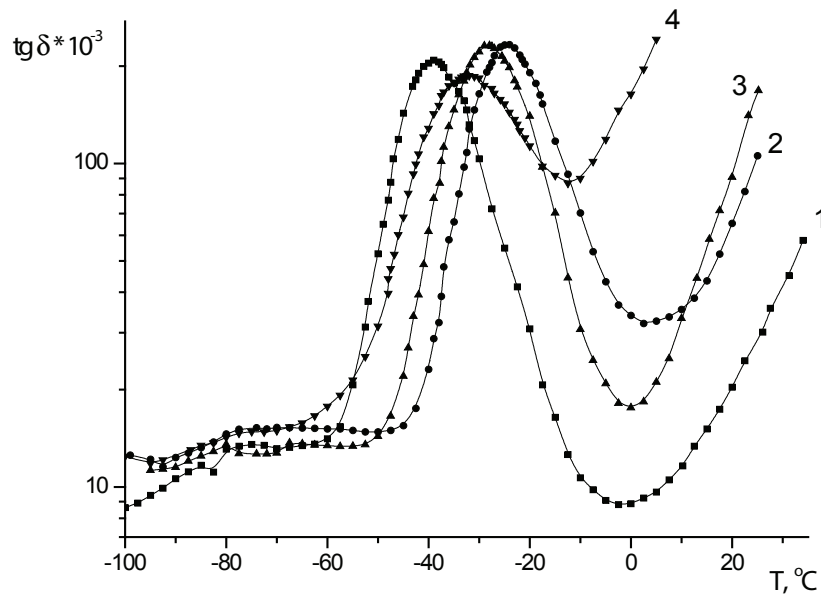


Рис. 4. Диэлектрическая спектроскопия образца 1 бутадиен-нитрильного каучука (содержание АСN = 18) на различных стадиях конверсии (%): 2–26%, 3–42% и 4–72,5%.

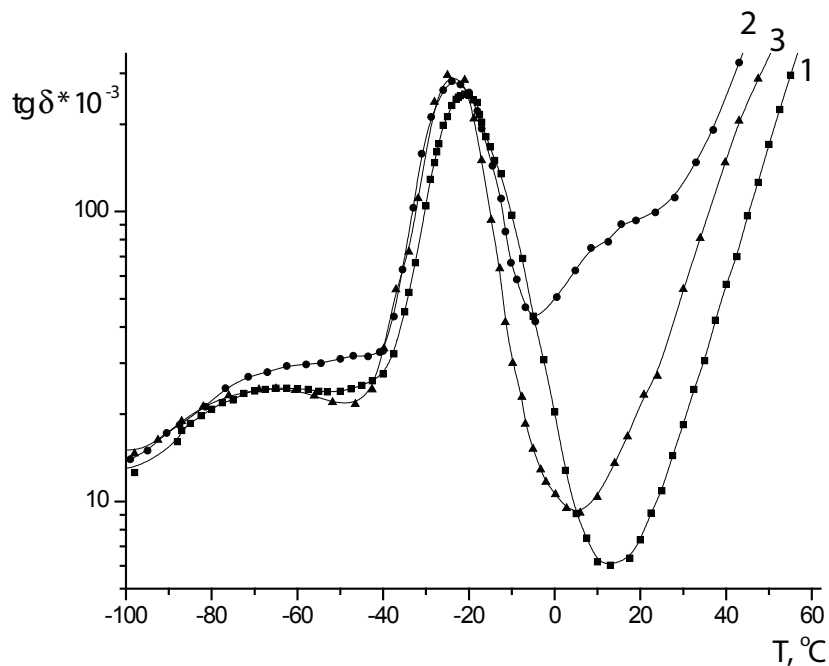


Рис. 5. Диэлектрические спектры каучука SKN-26 АСМЕ (1) в сравнении с импортными образцами: 2 — NBR-41 и 3 — Perbunan.

жанию нитрила. Разброс по интенсивностям в максимуме  $\alpha$ -перехода связан с разной степенью ассоциации по нитрильным группам, вызванной скорее всего присутствием дополнительных добавок.

У каучука марки Napcar 2865  $\alpha$ -переход расширен в сторону отрицательных температур, что может быть связано с блочностью по бутадиену или с присутствием низкомолекулярных фракций с более низкой температурой  $\alpha$ -перехода.



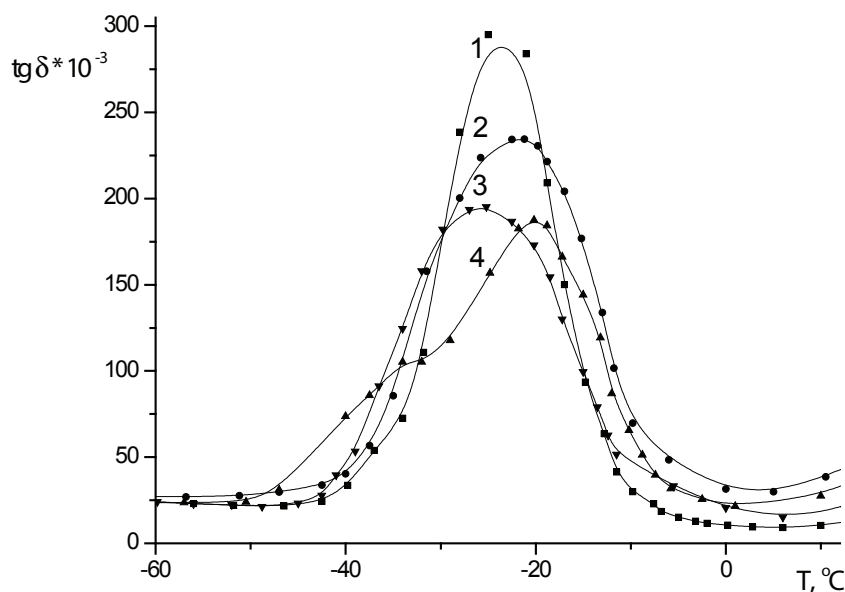


Рис. 6. Диэлектрические спектры каучука Perbunan Bayer (1) в сравнении с импортными образцами: 2 — Nipol 41, 3 — Nancar 2865 и 4 — NBR 7150 LG.

У каучука Nipol 41 фирмы Zeon  $\alpha$ -переход расширен в обе стороны, что типично для более широкого распределения по составу по сравнению с остальными каучуками. Каучук NBR 7150 LG имеет расщеплённый  $\alpha$ -переход.

Таким образом, сравнение показывает, что имеет место фактическое совпадение по составам импортных и соответствующих отечественных продуктов. Судя по подъёму диэлектрических потерь при повышенных тем-

пературах, наибольшей чистотой молекулярной структуры каучука по данным диэлектрической спектроскопии обладают каучук Perbunan фирмы Bayer и отечественный каучук СКН-26 АСМЕ. Все импортные каучуки предположительно содержат посторонние добавки с различной совместимостью по отношению к основному продукту, которые отличают каучуки по рекомендациям к их применению.

#### Литература:

1. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — 744 с.
2. Машуков, В. И. Анализ микроструктуры бутадиен-нитрильных каучуков методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии / В. И. Машуков, И. В. Мاستушкина, Д. А. Максимов, Ю. М. Казаков [и др.] // Известия Томского политехнического университета, 2010. Т. 316. — № 3. — С. 106–108.
3. Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schonhals. — Berlin: Springer, 2003. — 729 p.
4. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства [Текст]: монография / В. Н. Папков, Ю. К. Гусев, Э. М. Ривин, Е. В. Блинов. — Воронеж, 2014. — 218 с.

## Разработка составов огнезащитных материалов на основе эластомеров для электротехнических изделий и приборов

Зарева Анна Викторовна, аспирант, научный сотрудник

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Разработаны составы и испытаны на прочность, адгезию и огнезащитные свойства композиционные материалы на основе эластомеров с добавлением антипиренов. Композиции предназначены для защиты электрических изделий цилиндрической формы, проводов, кабелей и прочего электрооборудования от возгорания.*

В современной жизни роль электрических изделий и приборов переоценить сложно, ведь без них не обходится ни один дом, квартира, офис, ни один технологический процесс производства и т.д. Все приборы, работающие от электросети, считаются потенциально огнеопасными, поскольку часто являются причиной возникновения и распространения огня в помещении. Известно всем, что подобная техника обладает повышенной пожароопасностью. Для снижения риска возгорания электроприборов и предотвращения распространения огня применяют самые различные методы и специальные материалы. Некоторые наиболее известные марки огнезащитных материалов в настоящее время широко используют в нашей стране. Первые марки огнезащитных материалов стали выпускаться еще в 80 годах отечественными производителями, а спустя десять лет на российском рынке появились материалы и от иностранных производителей.

Например, в настоящее время особой популярностью пользуется средство «Пиро-Сейф», выпускаемое немецкой компанией Brandschutz. Еще в девяностых годах был открыт российский филиал, на котором производятся различные огнезащитные материалы и покрытия. В частности, нередко используется Фламмотект А, необходимый для разных кабелей, эксплуатируемых при высокой влажности.

Известно еще такое средство, как «Огракс», производимое компанией «Унихимтек». Средство используется, чтобы защитить электрические провода. Провода, сделанные на основании Огракс-В, обладают повышенной огнезащитой. Но, в то же время, когда наносится такое покрытие, следует строго придерживаться инструкции по использованию, чтобы соблюсти необходимые параметры внешней среды для проведения этих работ. Это средство необходимо использовать на открытом воздухе или при высокой влажности. Оно также используется для защиты силового кабеля с резиновой или же полимерной оболочкой.

Средство «Нортекс» выпускается ижевским предприятием «Норт». В частности, Нортекс-К может работать в температурном диапазоне до 50 градусов и чаще всего используется вне помещения. Он наносится сверху покрытия, обеспечивающего огнезащиту.

Средство под названием «Щит АК-2» гарантирует комплексную протекцию кабеля и мешает огню распространяться сквозь стены. Средство производится компанией «Крилак». Применение заключается в нанесение краски, после чего кладутся негорючие минеральные плиты (каждая из которых пропитана Файрекс-400).

Средство «МПВО» является вспучивающимся огнезащитным материалом, который используется в самых разных случаях. Это суспензия, состоящая из многих компонентов, в которую также добавлены пламягасители. Недостатком является то, что средство обладает небольшим эксплуатационным сроком, потому его приобретать следует непосредственно перед самым началом работ.

Способ огнезащиты электрических изделий и приборов цилиндрической формы, разработанный в ФГУП «НИИСК» г. Санкт-Петербург, заключается в использовании довольно сложной по составу адгезионной композиции в виде ленты, состоящей из силиконовых каучуков с добавками и антипиренов. Обмоточная лента на основе каучука изготавливается с использованием метода радиационной вулканизации.

Недостатком этого метода является то, что стадия радиационной вулканизации в процессе производства проводится в очень ограниченном пространственном объеме радиационных установок, что исключает возможность крупномасштабного производства этого материала. Кроме того, применение метода радиационной вулканизации связано с необходимостью периодической замены источника гамма-излучения, вызванной естественной убылью активности источника вследствие радиоактивного распада. Работы по эксплуатации и замене радиационных источников требуют больших финансовых затрат. Использование в технологии радиации является негативным фактором и с точки зрения экологии, охраны труда и техники безопасности.

Данная работа посвящена исследованиям, направленным на поиск новой эластичной полимерной основы материала — каучуковой матрицы, позволяющей получать самослипающуюся тепло-, огнезащитную ленту либо покрытие с заданными прочностными и деформационными свойствами без использования стадии радиационной вулканизации.

Создание нового способа производства огнезащитного материала, исключающего радиационную опасность, даст возможность не только упростить технологию, улучшить экологию процесса, обеспечить безопасные условия труда, но и снизить себестоимость материала и существенно расширить рынок его сбыта.

### Выбор и подготовка компонентов интумесцентной смеси

Интумесцентная технология возникла в полимерной науке сравнительно недавно в качестве метода, обеспечивающего защиту полимеров от воздействия пламени. Интумесцентные системы останавливают горение полимера на ранней стадии, то есть на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов и углекоса, который, собственно и создает огнезащитный барьер.

В нашей работе была использована довольно широко применяемая в настоящее время интумесцентная смесь антипиренов: аммонийная соль фосфорной кислоты — моноаммоний фосфат, пентаэритрит и меламин. Интумесцентная смесь была выбрана нами по литературным данным и включает следующие компоненты:

1. Моноаммонийфосфат (МАФ) по ГОСТ 3771–74 с содержанием основного вещества 99,8%.
2. Пентаэритрит (ПЭР) — 2,2-бис (гидроксиметил) пропан-1,3-диол, четырёхатомный спирт С (СН<sub>2</sub>ОН)<sub>4</sub>, содержание основного вещества 98,6%.
3. Меламин — (1,3,5-триазино-2,4,6-триамин), содержание основного вещества 99,8%.

Все компоненты интумесцентной смеси представляют собой порошкообразные вещества. Тем не менее, эти компоненты подвергали дополнительному измельчению до степени дисперсности 1–5 мкм. Перед смешиванием

компонентов интумесцентной смеси все ее ингредиенты были размолоты и высушены до постоянного веса.

### Разработка состава антипиреновой группы

Зачастую в состав огнеупорного покрытия входит большое количество органических и неорганических веществ. Они выполняют различные функции, которые в сумме наделяют композитный материал требуемым комплексом свойств. Производство данного вида продукции опирается на сложную технологию, которая требует соблюдения множества различных условий и тщательного подбора ингредиентов. Большую роль в составе термически стойкого материала выполняет двуокись титана. Этот металл и его соединения имеют высокую температуру плавления, поэтому не склонны к термическому разложению при температурах ниже 2000 °С.

Окончательный состав антипиреновой группы (АПГ) мы выбрали на основании литературных источников и собственных экспериментальных данных по вспучиванию смесей. Смесей готовили путем диспергирования компонентов АПГ в бутилкаучуке в шаровой мельнице. Смесей состояли из 50% масс. сухого каучука и 50% АПГ. Для экспериментальных исследований свойств материала получали образцы сухой пленки в виде кружков диаметром 30–40 мм толщиной 1,0–1,5 мм. Коэффициент вспучивания *K* материала определяли как отношение толщины пленки исходного образца к высоте «шапки» пенококса после его искусственного воспламенения.

Характеристики 8 рабочих составов приведены в таблице № 1. Из данных таблицы следует, что наилучшие показатели по величине *K* вспучивания имеют образцы составов АПГ-5, АПГ-7, АПГ-8. В дальнейшем во всех опытах нами была использована смесь антипиренов № 7.

Таблица 1. Влияние состава АПГ на коэффициент вспучивания интумесцентных смесей

Состав АПГ, %	1	2	3	4	5	6	7	8
МАФ	20	20	40	50	50	60	50	-
ПАФ	-	-	-	-	-	-	-	50
ПЭР	40	30	30	25	20	20	20	20
Меламин	40	30	30	25	20	20	25	25
TiO <sub>2</sub>	-	20	-	-	10	-	5	5
<i>K</i>	2	3	6	12	16	10	17	15

### Приготовление образцов и испытание свойств огнезащитного материала

Компоненты смеси вводили в процессе перемешивания последовательно, согласно рецептуре. Высокая вязкость каучуковых связующих требует повышенной температуры для осуществления эффективного смешения. Однако в данном случае нельзя повышать температуру смеси

выше 120°С, так как возможно преждевременное термическое разложение компонентов антипиреновой группы. Для облегчения процесса смешения были дополнительно использованы пластификаторы: хлорпарафины и лецитин.

Для обеспечения качественного перемешивания компонентов использовали резиносмеситель Брабендер PLV-151 с Z-образными лопастями и эффективной камерой смешения объемом 75 см<sup>3</sup>. Температура смешения —

80°C. Время смешения, необходимое для равномерного распределения компонентов в смеси зависит от конкретного состава смеси. В нашем случае среднее время смешения составляло ~ 20–30 минут.

Режим смешения контролировали с помощью записи температуры и величины крутящего момента, начиная от начала смешения. На плотограмме прибора в момент полной диспергации ингредиентов смеси наблюдается скачок изменения величины крутящего момента, что и служило контрольной точкой для определения эффективности и окончания смешения полимерного связующего (каучука) и интумесцентной смеси.

Для формирования ленты композицию пропускали через лабораторные вальцы и определяли физико-механические характеристики с использованием разрывной машины марки RMI-5, толщина образцов —  $1,0 \pm 0,2$  мм. Для изготовления образцов использовали вырубной нож, тип А. Скорость испытаний машины 500 мм/мин, температура испытания 23°C. Аутогезию и адгезионные характеристики композиции оценивали визуально по качеству слипания слоев при намотке (слои не должны расслаиваться и распадаться).

На начальном этапе работы в качестве полимерных связующих матриц были испытаны: бутилкаучук марки 1675 и хлорированный полиэтилен марки СРЕ 135А. Составы рецептур огнезащитных материалов представлены в таблицах 2 и 3.

Результаты испытаний композиций на огнестойкость и физико-механические характеристики образцов представлены в таблице 4.

По результатам экспериментов (таблица 4) можно сделать вывод, что композиция на основе хлорированного полиэтилена обладает более лучшими физико-механическими свойствами, чем композиция на основе бутилкаучука, при этом огнестойкость достигает более высокого уровня, а аутогезия — недостаточная, наблюдается слабое расслаивание ленты при намотке.

Таким образом, предпочтение в качестве полимерной основы для огнестойкой самослипающейся ленты было отдано хлорированному полиэтилену по сравнению с бутилкаучуком. Поскольку недостатком обеих композиций является довольно слабая аутогезия, поиск более совершенной эластичной матрицы был продолжен.

Продолжая работу по усовершенствованию рецептуры композиции, было решено выбрать более сложную смесь на основе хлорированного полиэтилена марки СРЕ 135А, бутилкаучука и хлорсульфированного полиэтилена с целью повышения аутогезии. В качестве полимерной матрицы была приготовлена и испытана смесь каучуков: хлорированный полиэтилен, бутилкаучук и хлорсульфированный полиэтилен. Составы рецептур представлены в таблице 5. Результаты испытаний этих композиций представлены в таблице 6.

Таблица 2. Рецептuru смеси на основе бутилкаучука (БК 1675)

№ п/п	Компоненты	%, масс.
1	БК 1675 (бутилкаучук)	25
2	ИКС (инден-кумароно́вая смола)	6
3	ХП <sub>ж</sub> (хлорпарафин жидкий)	7
4	ХП <sub>тв</sub> (хлорпарафин твердый)	4
5	Лецитин	2
6	ЭС-32 (этилсиликат)	1
7	Аэросил	5
8	АПГ*	50

\* Антипиреновая группа

Таблица 3. Рецептuru смеси на основе хлорированного полиэтилена (СРЕ 135А)

№ п/п	Компоненты	%, масс.
1	СРЕ 135А (хлорированный полиэтилен)	19,1
2	ХП <sub>ж</sub> (хлорпарафин жидкий)	12,6
3	Лецитин	1,1
4	СКТВ-1	1,9
5	ПИБ (полиизобутилен)	25
6	Аэросил	2,3
7	АПГ*	38

\* Антипиреновая группа

Таблица 4. Физико-механические характеристики, аутогезия и огнестойкость образцов самослипающейся огнезащитной композиции

Полимерная основа композиции	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Аутогезия	Огнестойкость, мин.
Бутилкаучук	0,4	1600	300	Слабое расслаивание	7,0
Полиэтилен хлорированный	2,9	223	13	Слабое расслаивание	7,4
Контрольный образец	0,5	100	-	Отсутствие расслаивания	5,0

По результатам экспериментов (таблица 6) можно сделать вывод, что состав № 3 обладает более лучшими физико-механическими свойствами, чем составы № 1, 2, 4, и 5, при этом огнестойкость сохраняется на уровне заданных требований и даже немного выше. Остаточное удлинение при разрыве образца состава № 3 составляет 4%, что является лучшим показателем этой серии образцов и важно в условиях эксплуатации ленты.

С целью дальнейшего совершенствования рецептуры ленты решено было использовать натуральный каучук и твердый хлорпарафин с целью увеличения прочности материала и повышения огнестойкости. Составы рецептур этой серии образцов огнезащитной ленты представлены в таблице 7. Результаты испытаний композиций на огнестойкость, аутогезию и физико-механические характеристики образцов представлены в таблице 8.

Таблица 5. Рецепт на основе хлорированного полиэтилена (СРЕ 135А), хлорсульфированного полиэтилена и бутилкаучука (БК 1675)

№ п/п	Компоненты	%, масс.				
		Состав ленты				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	Хлорированный полиэтилен	15	20	21	18	22
2	Хлорсульфированный полиэтилен	5	-	-	3	-
3	Бутилкаучук	20	18	17	16	16
4	Хлорпарафин жидкий	10	8	9	11	11
5	Алкилфенолформальдегидная смола	2	2	4	2	2
6	Аэросил	2	2	1	1	-
7	Антипиреновая группа	48	48	49	48	49

Таблица 6. Физико-механические характеристики, аутогезия и огнестойкость образцов самослипающейся огнезащитной ленты

Состав	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Аутогезия	Огнестойкость, мин.
№ 1	1,9	195	18	Отсутствие расслаивания	6
№ 2	1,6	120	12	Отсутствие расслаивания	6
№ 3	1,9	165	4	Отсутствие расслаивания	6
№ 4	1,5	190	15	Отсутствие расслаивания	6
№ 5	1,1	180	17	Отсутствие расслаивания	6
Контрольный образец	0,5	100	-	Отсутствие расслаивания	5

Таблица 7. Рецептuru смеси на основе хлорированного полиэтилена (СРЕ 135А), натурального каучука и бутилкаучука (БК 1675)

№ п/п	Компоненты	%, масс.		
		Состав ленты		
		№ 6	№ 7	№ 8
1	Хлорированный полиэтилен	14	13	14
2	Бутилкаучук	16	17	16
3	Натуральный каучук	7	6	4
4	Хлорпарафин жидкий	11	11	13
5	Хлорпарафин твердый	2	2	2
6	Аэросил	1	1	1
7	Антипиреновая группа	50	50	50

Таблица 8. Физико-механические характеристики, аутогезия и огнестойкость образцов огнезащитного материала

Состав ленты	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Аутогезия	Огнестойкость, мин.
№ 6	2,0	155	13	Отсутствие расслаивания	5,0
№ 7	2,3	158	8	Отсутствие расслаивания	3,3
№ 8	1,9	213	16	Отсутствие расслаивания	5,5
Контрольный образец	0,5	100	-	Отсутствие расслаивания	5,0

Из разработанных и исследованных нами составов огнезащитной композиции наилучшим на сегодняшний день является состав № 8, который удовлетворяет заданным характеристикам и превышает характеристики существующего аналога по прочности, эластичности и огнестойкости. Данный состав может быть рекомендован в качестве замены существующей огнезащитной ленты, при этом он получен без стадии радиационной вулканизации.

### Выводы

1. Разработаны новые составы огнезащитных эластичных материалов для покрытий без использования радиационных методов вулканизации. Составы материалов

предлагаются для замены существующего способа производства огнезащитной самослипающейся ленты.

2. Получены характеристики материалов огнезащитных композиций, превышающие существующие на сегодняшний день:

— огнестойкость улучшена от 5 минут до 9,3 минут, т.е. повышена ~ 2 раза;

— прочность материала при разрыве повышена от 0,5 до 1,5 МПа, т.е. в 3 раза;

— относительное удлинение при разрыве повышено до 267 %;

— условия полного отсутствия расслаивания ленты при намотке соблюдены.

3. Состав композиции может быть рекомендован в качестве замены существующей тепло-, огнезащитной ленты.

Литература:

1. ТУ 2567–104–00151963–2006 на ленту теплоизоляционную самослипающуюся радиационной вулканизации ЛЭТСАР — 3А.
2. Антонов, А. В., Решетников И. С., Халтуринский Н. А. Горение коксообразующих полимерных систем // Успехи химии. — 1999, № 7 — с. 633–667;
3. Асеева, Р. М., Заиков Г. Е. Снижение горючести полимерных материалов. — М.: Знание, 1981. — 61 с.
4. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимеры пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. — 1996-№ 9. — с. 57–63
5. Блох, Г. А., Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров, Л., 1978;
6. Додакин, Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А., Химия эластомеров, 2 изд., М., 1981;

7. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1980. — 274 с., ил.;
8. Олейников, К. В., Троценко П. А., Мащицкая А. В., Зыбина О. А., Мнацаканов С. С. Основные компоненты огнезащитных вспучивающихся материалов и их роль в образовании защитных пенококсовых слоев // Химическая промышленность. — 2008. — Т. 85, № 1 — с. 49–52.

## Исследование физико-механических свойств эпоксидно-каучуковых покрытий «холодного» отверждения с различным содержанием реакционноспособного разбавителя

Рудакова Елена Владимировна, научный сотрудник

Отвалко Жанна Анатольевна, заместитель заведующего лабораторией, кандидат химических наук

Фомин Сергей Евгеньевич, научный сотрудник

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Исследовано влияние содержания третичного амина марки УП-606/2 и реакционноспособного разбавителя Лапроксида 301Г на физико-механические свойства эпоксидно-каучуковых покрытий, отвержденных алифатическим аминным отвердителем триэтилентетрамином при комнатной температуре.*

**Ключевые слова:** эпоксидно-каучуковая композиция, эпоксидная смола ЭД-20, ускоритель отверждения, реакционноспособный разбавитель Лапроксид 301Г

Эпоксидные смолы являются одной из наиболее востребованных полимерных основ для разработки лакокрасочных и клеевых материалов благодаря их твердости, механической и адгезионной прочности, стойкости к действию морской воды и растворов солей. При этом у материалов на основе эпоксидных смол имеется ряд недостатков — высокие эластичность и ударопрочность, и, как следствие, высокие внутренние напряжения, что ухудшает их защитные свойства и снижает срок службы [1]. Для получения покрытий, сочетающих в себе высокую механическую прочность и повышенную эластичность, а также для снижения температуры стеклования композиций целесообразно использовать в качестве модификаторов эпоксидных смол олигодиеновые каучуки с реакционноспособными функциональными группами, что позволяет целенаправленно изменять структуру эпоксидных пленкообразователей и разнообразить области их применения.

За последние несколько лет опубликовано достаточно большое количество работ по изучению физико-механических, терморелаксационных свойств, а также морфологии эпоксидно-каучуковых материалов, отвержденных при достаточно высоких температурах (120–180°C) различными аминными отвердителями: 4,4'-диаминодифенилсульфоном, триэтилентетрамином, трисдиметиламинометилфенолом [2–13].

Однако отверждение при высоких температурах ограничивает область применения эпоксидно-каучуковых лакокрасочных материалов в основном окрашиванием малогабаритных изделий, поэтому большое значение имеет отверждение эпоксидно-каучуковых покрытий при комнатной температуре.

В работах, посвященных исследованию свойств отвержденных при комнатной температуре эпоксидно-каучуковых композиций [14–21], мало сведений о свойствах эпоксидно-каучуковых покрытий. Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании физико-механических свойств покрытий и свободных пленок на основе эпоксидно-каучуковых композиций, отвержденных при комнатной температуре. Кроме того изучалось влияние активного монофункционального эпоксидсодержащего разбавителя марки Лапроксид 301Г, используемого для снижения вязкости композиций вместо органических растворителей, на свойства отвержденных покрытий.

Эпоксидно-каучуковую композицию, состоящую из эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, содержание эпоксидных групп 23 масс.%), аддукта бутадиен-нитрильного каучука с содержанием звеньев акрилонитрила в цепи 27,5 масс.% и тиокола НВБ-2 (ГОСТ 12812–80) с эпоксидной смолой ЭД-20 получали путем предварительной соконденсации эпоксидной смолы с тиоколом и бутадиен-нитрильным каучуком по методике, описанной в патенте [22]. Затем к полученной композиции добавляли различные количества реакционноспособного разбавителя марки Лапроксид 301Г (содержание эпоксидных групп — 18,3 масс.%). В результате получили две трехкомпонентные эпоксидно-каучуковые композиции, содержащие 11,8 и 20,0 масс.% Лапроксида 301Г. Увеличение содержания Лапроксида 301Г приводит к существенному снижению вязкости композиции — динамическая вязкость, определенная с помощью ротационного вискозиметра «Реотест 2», составила при 25°C 17,0 и 5,6 Па·с, соответственно.

В качестве отвердителя использовали алифатический аминный отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА). Из литературных данных известно, что совместно с первичными аминами для ускорения процесса отверждения используют третичные амины [23,24]. В данной работе помимо отвердителя ТЭТА использовали ускоритель отверждения — третичный амин марки УП-606/2 (2,4,6- трис (диметиламино-метил) фенол). Данный ускоритель относится к фенольным основаниям Манниха, содержащих фенольные ОН-группы, способствующие ускорению процесса отверждения. Отверждение проводили при температуре 25°C.

Твердость лакокрасочных покрытий на стеклянных подложках определяли согласно ГОСТ 5233–89 с помощью твердомера маятникового 2124 ТМЛ (по Кенигу). Метод основан на измерении времени (числа) колебаний опирающегося на окрашенную поверхность маятника, за которое амплитуда колебаний уменьшится на точно установленную величину.

Испытания покрытий на прочность при ударе проводили по ГОСТ 4765–73 на приборе «Константа У-1А». Метод заключается в определении высоты свободного падения груза на покрытие, при которой оно не растрескалось или не произошло его отслаивание от окрашиваемой поверхности. Эластичность покрытий при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 6806–73 с помощью прибора ШГ-1. При этом испытании пластинку накладывают на стержень покрытием наружу и, плотно прижав ее, плавно сгибают пластинку вокруг него в течение 1–2 с на 180°. Суть метода заключается в определении минимального диаметра стержня, при изгибе вокруг которого на покрытии не образовались трещины и оно не отслоилось от окрашиваемой поверхности. Чем меньше диаметр

стержня, при изгибе вокруг которого в покрытии не появились дефекты, тем более эластично данное покрытие.

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве свободных пленок толщиной 1,5 мм проводили по ГОСТ 11262–80 (тип образца 1) на разрывной машине РМИ-5 при скорости деформации 200 мм/мин.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что увеличение содержания ускорителя УП-606/2 приводит к возрастанию твердости эпоксидно-каучуковых покрытий, а также прочности при разрыве свободных пленок, что обусловлено увеличением скорости отверждения покрытий отвердителем ТЭТА в присутствии ускорителя, а также, возможно, образованием дополнительных связей типа С-О-С. С увеличением времени отверждения твердость эпоксидно-каучуковых покрытий и прочность при разрыве свободных пленок увеличивается, что связано с увеличением степени отверждения. При этом остальные показатели (прочность при ударе и эластичность при изгибе) остаются практически без изменений, за исключением покрытия с 2 масс. % УП-606/2, эластичность при изгибе которого существенно ухудшилась на 16 сутки отверждения при комнатной температуре (5 мм). Это можно объяснить образованием большого количества химических связей в процессе отверждения покрытия, приводящим к ухудшению его эластичности. Следует также отметить, что при отверждении при комнатной температуре твердость покрытий остается практически неизменной, начиная с 7 суток отверждения, что может указывать на завершение процесса отверждения.

В таблице 2 представлены свойства эпоксидно-каучуковых покрытий и свободных пленок с увеличенным содержанием активного разбавителя.

Таблица 1. Влияние содержания УП-606/2 на физико-механические свойства эпоксидно-каучуковых покрытий и свободных пленок (содержание Лапроксида 301Г 11,8 масс.%)

Показатель	Время отверждения, сутки	Содержание УП-606/2, масс.%		
		0	0,5	2
Твердость, относительн.ед.	2	0,09	0,12	0,21
	8	0,27	0,29	0,39
	16	0,28	0,36	0,40
Прочность при ударе*, см	2	30»-»	30»-»	30»-»
	8	30»+»/50»+»	30»+»/50»+»	30»+»/50»+»
	16	30»+»	30»+»	30»+»
Эластичность при изгибе, мм	2	2	2	2
	8	2	2	2
	16	2	2	5
Прочность при разрыве, МПа	2	26,0	26,4	28,9
	13	30,7	—	38,0
Относительное удлинение при разрыве,%	2	10	10	10
	13	5	—	5

\* «-» — покрытие не выдержало испытание на прочность при ударе, имеются дефекты;

«+» — покрытие выдержало испытание на прочность при ударе без дефектов



Анализ данных, представленных в таблицах 1 и 2, показал, что увеличение содержания Лапроксида 301Г до 20 масс. % в композициях значительно уменьшает скорость отверждения покрытий.

При холодном отверждении (при комнатной температуре) очевидна необходимость использования ускорителя отверждения, количество которого должно варьироваться в зависимости от содержания активного разбавителя.

Таблица 2. Влияние содержания ускорителя УП-606/2 на физико-механические свойства эпоксидно-каучуковых покрытий и свободных пленок (содержание Лапроксида 301Г 20 масс.%).

Показатель	Время отверждения	Содержание ускорителя УП-606/2, масс.%	
		0	2
Твердость, отн. ед.	2 суток	-*	0,04
	8 суток	0,08	0,11
	16 суток	0,11	0,16
Прочность при ударе, см	2 суток	-*	10»-»
	8 суток	15»-»	15»-»
	16 суток	15»-»	15»-»
Эластичность при изгибе, мм	2 суток	-*	2
	8 суток	2	2
	16 суток	2	2
Прочность при разрыве, МПа	2 суток	9,1	15,9
	8 суток	12,9	15,5
	15 суток	19,7	16,8
Относительное удлинение при разрыве,%	2 суток	15	5
	8 суток	10	5
	15 суток	15	5
Остаточное удлинение после разрыва,%	2 суток	8	2
	8 суток	1	0
	15 суток	1	0

«-» — покрытие не выдержало испытание на прочность при ударе, имеются дефекты;

\* покрытие не достигло степени высыхания 3 (липкое) [25].

Литература:

1. Емельянов, Ю. В. Электрическое исследование защитных свойств модифицированных эпоксидных покрытий / Ю. В. Емельянов, Л. С. Каневский и др. // Защита металлов. — 1986. — Т. 22, № 2. — С. 299–301.
2. Barcia, F. L. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene / F. L. Barcia, T. P. Amaral, B. G. Soares // Polymer. — 2003. — Vol. 44. — P. 5811–5819.
3. Thomas, R. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber / R. Thomas, D. Yumei, H. Yuelong, Y. Le et all // Polymer. — 2008. — Vol. 49. — P. 278–294.
4. Ramos, V. D. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer / V. D. Ramos, H. M. Costa, V. L. P. Soares et all // Polymer Testing. — 2005. — Vol. 24. — P. 387–394.
5. Devi, A. Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac resin and CTPB / A. Devi, D. Srivastava // European Polymer Journal. — 2007. — Vol. 43. — P. 2422–2432.
6. Zhou, W. Mechanical and dielectric properties of epoxy resin modified using reactive liquid rubber (HTPB) / W. Zhou, J. Cai // Journal of applied polymer science. — 2012. — Vol. 124. — P. 4346–4351.
7. Tiwari, A. K. Preparation of blends of epoxidised novolac resin and carboxylic terminated polybutadiene (CTPB) liquid rubber and evaluation of their physic-chemical characteristics / A. K. Tiwari, H. Kumar, R. Bajpai, S. K. Tripathi // J. Chem. Pharm. Res. — 2010. — № 2 (3). — P. 172–178.
8. Tripathi, A. G. Effect of carboxyl-terminated poly (butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidil ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin / A. G. Tripathi, D. Srivastava // Material science and Engineering A. — 2007. — Vol. 443. — P. 262–269.
9. Tripathi, A. G. Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN) / A. G. Tripathi, D. Srivastava // Material science and Engineering. — 2008. — Vol. 496. — P. 483–493.

10. Снопков, А. Ю. Покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных жидкими каучуками [Обзор литературы] / А. Ю. Снопков, А. Е. Глазер, А. Д. Яковлев // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1989. — № 3. — с. 66–71.
11. Рудакова, Е. В. Исследование физико-механических свойств эпоксидных покрытий, модифицированных жидкими каучуками с концевыми карбоксильными группами / Е. В. Рудакова, А. Л. Ковжина, Н. З. Евтюков, Л. Н. Машляковский и др. // Журнал прикладной химии. — 2013. — Т. 86. № 11. — с. 1812–1819.
12. Рудакова, Е. В. Влияние полярности аддуктов жидких бутадиен-нитрильных каучуков с эпоксидной смолой и природы поверхности субстрата на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий / Е. В. Рудакова, И. В. Баранец, Л. Н. Машляковский, С. К. Курлянд // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 8. — с. 30–35.
13. Рудакова, Е. В. Структура и релаксационные свойства отвержденных пленок на основе диановой эпоксидной смолы, модифицированной жидкими каучуками с концевыми карбоксильными группами / Е. В. Рудакова, А. С. Рамш, Л. Н. Машляковский, С. К. Курлянд // Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87. № 9. — с. 1307–1316.
14. Кочергин, Ю. С. Влияние полярности эластомерных модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик и др. // Пластические массы. — 1984. — № 5. — с. 37–38.
15. Кочергин, Ю. С. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость эпоксидных полимеров, модифицированных жидкими реакционноспособными каучуками / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко // Клеи. Герметики. Технологии. — 2013. — № 12. — с. 18–22.
16. Кочергин, Ю. С. Модификация эпоксидных полимеров эпоксиэтирановым производным бензимидазолона-2 / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, М. А. Григоренко, Д. П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологии. — 2009. — № 9. — с. 31–35.
17. Пыриков, А. В. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками / А. В. Пыриков, Д. П. Лойко, Ю. С. Кочергин // Клеи. Герметики. Технологии. — 2010. — № 1. — с. 28–33.
18. Кочергин, Ю. С. Влияние 2- (винилокси) этоксиметилоксирана на свойства эпоксидных клеев композиций / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, О. С. Попова, Н. А. Недоля // Клеи. Герметики. Технологии. — 2010. — № 8. — с. 21–27.
19. Кочергин, Ю. С. Влияние тиокола на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, М. А. Григоренко, Л. А. Лазарева // Клеи. Герметики. Технологии. — 2011. — № 4. — с. 36–40.
20. Кочергин, Ю. С. Влияние жидких реакционноспособных каучуков на износостойкость эпоксидных клеевых композиций / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко // Клеи. Герметики. Технологии. — 2013. — № 11. — с. 22–28.
21. Кочергин, Ю. С. Влияние активных разбавителей на свойства эпоксидно-тиоколовых клеевых композиций / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко // Клеи. Герметики. Технологии. — 2014. — № 1. — с. 30–33.
22. Пат. 2550846, Российская Федерация МПК C09D163/02. Эпоксидно-каучуковая композиция для защитных покрытий / А. И. Твердов, Ж. А. Отвалко, С. Е. Фомин, Е. В. Рудакова и др. Опубл. 20.05.2015.
23. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. — М.: Энергия, 1973. — 415 с.
24. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев — М.: Химия, 1982. — 232 с.
25. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. — М.: Химия, 1988. — 272 с.

## **Влияние природы металлоорганических сокатализаторов в магниевых катализаторах на молекулярные характеристики 3,4-полиизопрена**

Феоктистова Екатерина Станиславовна, научный сотрудник

Твердов Александр Иванович, заведующий лабораторией, кандидат химических наук

Отвалко Жанна Анатольевна, заместитель заведующего лабораторией, кандидат химических наук

Кузьмин Сергей Владиславович, научный сотрудник

Горелова Елена Валентиновна, научный сотрудник

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

*Изучено влияние условий полимеризации изопрена на магниевой каталитической системе, а также влияние природы различных сокатализаторов на молекулярные характеристики и структуру синтетических каучуков 3,4-полиизопренов.*

**Ключевые слова:** 3,4-полиизопрен, полимеризация изопрена, магниевая каталитическая система, кинетика полимеризации, вибродемпфирующие свойства

Синтетический каучук 3,4-полиизопрен (3,4-ПИ) является изомерным аналогом синтетического полиизопрена, характеризуется высоким содержанием винильных (3,4- и 1,2) -звеньев. Повышенное содержание винильных звеньев в полимерной цепи является причиной уникальных свойств этого полимера. Каучуки такой структуры характеризуются высокой когезионной прочностью и клеящей способностью, обладают хорошей адгезией к металлам, стеклу, полимерным пленкам и другим материалам, что позволяет использовать 3,4-ПИ в качестве полимерной основы в клеевых композициях для самоклеящихся материалов [1–3].

Более высокое, по сравнению с 1,4-полиизопреном, содержание звеньев в боковых цепях у 3,4-ПИ приводит к снижению подвижности полимерных цепей, повышению температуры  $\alpha$ -перехода, теплостойкости, газонепроницаемости, улучшению диссипативных (вибродемпфирующих) свойств.

Промышленное производство 3,4- полиизопренов основано на использовании литийорганических соединений (n-бутиллития) /Германия, ЮАР [4, 5]. В России до сих пор нет промышленного производства n-бутиллития.

Во ВНИИСК (прежнее название ФГУП «НИИСК») была разработана оригинальная магниевая каталитическая система, состоящая из растворимого в углеводородных растворителях магнийорганического соединения и алкоголятов щелочных металлов [6].

Сегодня ведется монтаж пилотной установки по синтезу 3,4- полиизопрена на Опытном производстве ФГУП «НИИСК».

С целью изучения влияния природы щелочного металла — сокатализатора на микроструктуру и свойства 3,4-ПИ были испытаны в качестве сокатализаторов органические соединения лития, калия и натрия (этилцеллозольваты).

Проведение полимеризации на таких магниевых каталитических системах, состоящих из изопренила магния и этилцеллозольватов соответствующих щелочных металлов, позволили получить новые образцы 3,4-полиизопренов.

Сравнительные характеристики 3,4-полиизопренов представлены в таблицах 1–3.

Установлено, что наибольшей активностью характеризуются калиевые сокатализаторы. Так для достижения 94% конверсии на каталитической системе с использованием этилцеллозольвата калия необходимо 2/3 часа, тогда как, для натрий-магниевой каталитической системы такого уровня конверсии удастся достигнуть за 24 часа, на литий-магниевой — за 72 часа (при равных концентрациях катализатора на мономер — 0,0125 моль/л). Для достижения конверсии 96% на литий-магниевой каталитической системе за 24 часа требуется увеличить концентрацию этилцеллозольвата лития более чем в 2,5 раза, а изопренила магния — в 5 раз.

**Таблица 1. Влияние натриевого сокатализатора (этилцеллозольвата натрия) на скорость полимеризации и молекулярные характеристики 3,4-ПИ**

(Условия полимеризации: шихта 40%;  $t=22^\circ\text{C}$ , NaOR/MgRn 1:1; концентрация катализатора на мономер — 0,0125 моль/л)

№ № образцов	Время реакции, час	Конверсия %	Кол-во винильных звеньев (3,4- + 1,2) % масс.	Микроструктура, % масс.			Молекулярно-массовые характеристики	
				3,4-	1,2-	1,4-цис-+транс	Средневесовая молекулярная масса, $M_w \cdot 10^{-3}$	Коэффициент полидисперсности $M_w/M_n$
1	1/2	4,2	68,0	58,4	9,6	32,0	20,5	1,49
3	1	20,0	76,7	56,7	20,0	23,3	71,0	1,48
4	2	34,6	79,1	63,2	15,9	20,9	115,0	1,51
6	4	51,2	77,2	57,9	19,3	22,8	158,0	1,59
7	24	94,0	76,6	55,7	20,9	23,4	226,0	1,84

Таблица 2. Влияние калиевых сокатализаторов (этилцеллозольвата калия) на скорость полимеризации и молекулярные характеристики 3,4-ПИ

(Серия Д-III: шихта 30%, KOR/MgRn 1:1, t=22°C; концентрация катализатора на мономер — 0,0125 моль/л)

№№ образцов	Время реакции, час	Конверсия %	Кол-во винильных звеньев (3,4- + 1,2)% масс.	Микроструктура, % масс.			Молекулярно-массовые характеристики	
				3,4 -	1,2-	1,4- цис- + транс-	Средневесовая молекулярная масса, Mw · 10 <sup>-3</sup>	Коэффициент полидисперсности Mw/Mn
1	1/2	84,0	52,2	28,4	23,8	47,8	231	2,65
2	2/3	94,8	51,7	29,2	22,5	48,3	197	2,68
3	1	95,4	50,4	28,7	21,7	49,6	162	3,06
4	4	97,6	52,2	27,1	25,1	47,8	242	2,32
5	24	98,9	52,4	31,0	21,4	47,6	189	2,81

Таблица 3. Влияние литиевых сокатализаторов (этилцеллозольвата лития) на скорость полимеризации и молекулярные характеристики 3,4-ПИ

(Серия L: соотношение LiOR/MgRn 1:2; t=22°C; время реакции 24 ч)

№ опыта	Концентрация мономера в шихте, %	Концентрация литиевого катализатора на мономер, моль/л	Выход полимера, % масс.	Содержание винильных групп (1,2- и 3,4-)	Микроструктура, % масс. звеньев			Молекулярно-массовые характеристики	
					3,4-	1,2-	1,4-	Средневесовая молекулярная масса Mw · 10 <sup>-3</sup>	Коэффициент полидисперсности Mw/Mn
1	10	0,100	72	77,3	57,8	19,6	22,7	71	1,57
2	15	0,067	88	76,9	59,5	17,4	23,1	99	1,52
3	20	0,05	74	77,5	57,9	19,6	22,5	104	1,49
4	25	0,040	86	77,0	57,6	19,4	23,0	133	1,53
5	30	0,033	96	75,7	57,7	18,0	24,3	164	1,58

Использование в качестве сокатализаторов литий- и натрийорганических соединений приводит к получению 3,4-ПИ с высоким содержанием винильных звеньев в пределах 75–80% масс. при соотношении 3,4-/1,2- равном 3÷1. При использовании калий-магниевой каталитической системы содержание винильных звеньев снижается до 50–54%, при этом существенно (в 2 раза) снижается количество 3,4-звеньев и соотношение винильных звеньев 3,4-/1,2 выравнивается.

В результате исследований ряда сокатализаторов в магниевых каталитических системах были сделаны следующие выводы:

— природа щелочного металла, используемого при синтезе сокатализатора существенно влияет на скорость полимеризации (активность катализатора) в реакции полимеризации изопрена;

— наибольшей активностью в иницировании реакции полимеризации изопрена обладают калий-органические сокатализаторы;

— химическая природа щелочного металла, используемого при синтезе сокатализатора, определяет содержание винильных звеньев в 3,4-ПИ.

Известно, что микроструктура 3,4-ПИ определяет физико-механические и диссипативные свойства резин на их

основе. Таким образом, изменяя состав магниевого катализатора (природу металла — сокатализатора), можно изменять микроструктуру каучука, получая конечный продукт с требуемыми свойствами [7, 8].

Литература:

1. Клеевая композиция и самоклеящийся материал, содержащий ее: Патент RU № 2322470 (2007).
2. Клеевая композиция и самоклеящийся материал на ее основе: Патент RU № 2346970 (2007).
3. Самоклеящийся материал: Патент RU № 2435812 (2010).
4. Nordsikh, K. H., Kaut.Gummi Kunststoffe, 1982, Jg.35, S.1032.
5. Nordsikh, K. H., Wolperts J., Kaut.Gummi Kunststoffe, 1990, Jg.43, № 9, S. 755–760.
6. Способ получения полидиенов с повышенным содержанием винильных звеньев: Патент RU № 2443718 (2010).
7. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин. — Москва, 2011. — 367 с.
8. Твердов, А. И., Отвалко Ж.А., Кузьмин С. В., Миронюк В. П.// Каучук и резина. 2008. — № 5. — с. 45–49.

## Оптимальные размеры реакторов для проведения полимеризации изопрена в массе

Елфимов Владимир Владимирович, заведующий лабораторией, кандидат химических наук  
Аветисян Армен Рудикович, инженер первой категории  
Елфимов Павел Владимирович, научный сотрудник, аспирант

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Марков Андрей Викторович, доктор технических наук, профессор  
Юленец Юрий Павлович, доктор технических наук, профессор  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

*Рассмотрена задача определения критических размеров реакторов для безопасного проведения экзотермических химических процессов. Для процесса полимеризации изопрена в массе вычислены оптимальные размеры реакторов сферической и цилиндрической формы, обеспечивающие стационарное распределение температур в реакционном объеме при различных температурах стенки.*

**Ключевые слова:** экзотермические реакции, реактор, стационарное распределение температур, критические, оптимальные размеры

При практической реализации химических реакций существенную роль играют накладывающиеся на них физические процессы. Так, характерной особенностью ряда химических реакций является их резкое экспоненциальное ускорение с повышением температуры, обусловленное экзотермическим эффектом самой реакции и приводящее к прогрессирующему разогреву. Как известно [1], тепловой взрыв происходит в том случае, когда тепловое равновесие между реагирующей системой и окружающей средой становится невозможным или нарушено вследствие допущенных технологических ошибок. Рассмотрим далее обсуждаемую задачу более подробно.

Будем считать, что в реакционном объеме теплообмен осуществляется по механизму теплопроводности, а теплопроводность стенки реактора бесконечно велика. Кроме того положим, что скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель от температуры не зависит:

$$v = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $v$  — скорость химической реакции,  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Уравнение стационарной теплопроводности, описывающее нагрев реакционной смеси в реакторе, имеет вид:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{Q}{\lambda} z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

$$T = T_0 \text{ при } x = \pm x_0, \quad (3)$$

где  $T$  — локальная температура,  $T_0$  — температура стенки реактора,

$x$  — текущая координата,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности реакционной смеси,

$Q$  — тепловой эффект реакции,  $x_0$  — половина ширины реактора.

Основываясь на положениях стационарной теории горения [1], вместо уравнения (2) можно получить следующее приближенное уравнение, справедливое при  $RT_0 \ll E$ :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} = -\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 z \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp \theta \quad (4)$$

с граничными условиями  $\theta = 0$  при  $\zeta = 1$  (5)

Здесь  $\zeta = \frac{x}{r}$ ,  $\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0)$ .

Уравнение (4) содержит всего один безразмерный параметр:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 z \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (6)$$

В этот параметр входят все величины, характеризующие свойства реагирующей смеси и реактора.

Критическое соотношение, определяющее невозможность установления стационарного распределения температур, имеет вид

$$\delta = \text{const} = \delta_{\text{кр}} \quad (7)$$

Если условия эксперимента при подстановке их в выражение (6) обеспечат значение  $\delta < \delta_{\text{кр}}$ , должно устано-

виться стационарное распределение температур. При  $\delta \geq \delta_{\text{кр}}$  произойдет тепловой взрыв.

Обратимся далее к конкретным примерам.

До настоящего времени получение цис-1,4-полиизопрена осуществляется методом полимеризации изопрена в растворе углеводов, что является весьма затратной технологией — следующие за полимеризацией стадии и их аппаратное оформление (ректификация, отмывка полимера от растворителя, отжим от воды, сушка) составляют 80% металлоемкости и 70% энергоемкости процесса.

Полимеризация изопрена в массе с использованием современных каталитических систем — инновационный и экономически очень выгодный способ получения синтетических каучуков. Однако, существенным препятствием на пути промышленного освоения способа является техническая реализация условий активного теплоотвода из зоны реакции.

Действительно, полимеризация изопрена в массе в присутствии катализатора представляет собой экзотермическую реакцию, скорость которой резко возрастает с повышением температуры. Процесс приобретает самоускорение, обусловленное накоплением в системе тепловой энергии.

В работах [2, 3] исследованы кинетические зависимости процесса полимеризации изопрена под влиянием современной каталитической системы. Аппроксимация этих зависимостей по уравнению (1) позволила получить следующие значения кинетических констант:  $z = 1,209$  кмоль/(м<sup>2</sup>.с);  $E = 20,67$  кДж/моль.

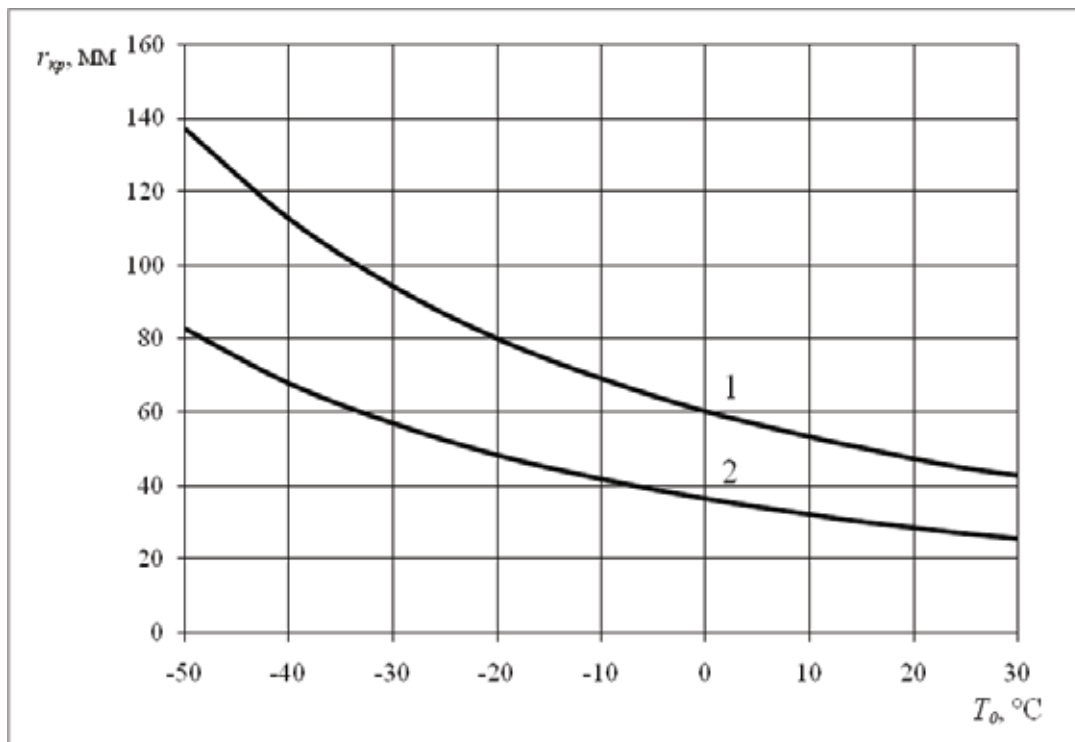


Рис. 1. Зависимости критического размера реактора от температуры его стенки.

Реакция полимеризации изопрена в массе ( $\lambda = 0,13$  Вт/(м.К),

$E = 20,67$  кДж/моль,  $z = 1,209$  кмоль/м<sup>3</sup>.с,  $Q = 74,8$  МДж/кмоль [4]):

1) — реактор цилиндрической формы; 2) — реактор сферической формы

В соответствии с данными работы [1] критические значения параметра  $\delta$  составляют:  $\delta_{кр} = 3,32$  (для реактора сферической формы),  $\delta_{кр} = 2,00$  (для реактора цилиндрической формы).

На рисунке 1 построены найденные в результате расчета по уравнению (6) зависимости  $r_{кр}$  от температуры  $T_0$  стенки реактора. Можно видеть, что критический (максимальный) размер реактора для рассматриваемой экзотермической реакции невелик даже при отрицательных температурах стенки, особенно при использовании реактора сферической формы.

При превышении значения  $r_{кр}$  стационарный тепловой режим не может быть реализован, так как невозможным оказывается тепловое равновесие между реагирующей системой и контактирующей с реактором средой. Иначе говоря, при  $r > r_{кр}$  будет происходить тепловой взрыв.

Из рассмотренного выше материала могут быть извлечены следующие практические выводы:

1. Во-первых, полимеризация изопрена в массе в промышленных масштабах в свете предложенной концепции — в малообъемных ячейках — вполне осуществимый процесс.

2. Как показали многочисленные эксперименты (выполненные сотрудниками лаборатории в ФГУП «НИИСК» С.В. Бубновой, В.С. Бодровой, Е.С. Дьячковой, Е.И. Левковской) при полимеризации в массе производится *цис*-1,4-полиизопрен с прекрасным комплексом свойств.

Характеристики *цис*-1,4-полиизопрена, который, к тому же, получается с высокой конверсией мономера и хорошей стереоспецифичностью, приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Влияние начальной температуры мономера при полимеризации изопрена в массе на активность катализатора и молекулярные свойства полиизопрена

(Катализатор К-110: NdA3+pp+ТИБА+ДИБАХ; И3/ [Nd] = 40 000 (моль))

№ № опытов	Начальная температура мономера, °C	Время полимеризации, мин	Выход ПИ		Содержание 3,4-звеньев%	Содержание гелевой фракции%	Индекс набухания	[η] эксп, дл/г, / растворимость, %
			г	%				
<b>T пол. = (25–26) °C</b>								
К-110–1	25	30''	0,3999	<b>2,4</b>				
К-110–2		1'	0,9087					
К-110–3		2'	2,9810	<b>17,5</b>				
К-110–5		10'	7,9466	<b>46,7</b>				
К-110–7		30'	9,9998	<b>58,8</b>	1,9	3,1	177	11,9/100
К-110–7а		60'	14,0380	<b>82,6</b>	2,0	0	---	10,1/97,1
К-110–8	0	1'10''	0,3637	<b>2,1</b>	1,8			
К-110–9		2'	1,6441	<b>9,7</b>				
К-110–10		3'	2,3806	<b>14,0</b>				
К-110–11		5'	5,0456	<b>29,7</b>				
К-110–12		10'	7,1543	<b>42,1</b>				
К-110–13		15'	8,8641	<b>52,1</b>	2,5	0	---	
К-110–14а		60'	12,4312	<b>73,1</b>	2,0	0,9	586	9,5/100
К-110–15		1'	0,3828	<b>2,3</b>	2,1			
К-110–16	–25	2'	1,1441	<b>6,7</b>				
К-110–17		3'	1,7841	<b>10,5</b>				
К-110–19		10'	6,1299	<b>36,1</b>				
К-110–20		15'	9,1753	<b>54,0</b>	2,6	0,35	1502	
К-110–21		30'	10,6334	<b>62,5</b>		0	---	10,6/100
К-110–21а		60'	11,2834	<b>66,4</b>	2,3	6,3	66	11,0/100
К-110–22		2'	0,4573	<b>2,7</b>	2,5			
К-110–23	–50	5'	3,9311	<b>23,1</b>				
К-110–24		8'	4,4752	<b>26,3</b>				
К-110–25		10'	6,6311	<b>39,0</b>				
К-110–26		15'	---	---				
К-110–28		30'	7,5222	<b>44,2</b>	2,8	7,4	75	
К-110–28а		60'	10,6615	<b>62,7</b>	2,2	4,2	91	12,0/100

Тпол. = 35 °С								
К-110-29	25	30"	0,6236	<b>3,7</b>	2,2			
К-110-31		2'	2,7886	<b>16,4</b>				
К-110-32		3'	3,4700	<b>20,4</b>			-	
К-110-33		10'	4,9372	<b>29,0</b>				
К-110-35		30'	9,4854	<b>55,8</b>	2,5	3,5	135	10,0/100
К-110-36		60'	11,0509	<b>65,0</b>	2,5	3,9	92	11,5/100
К-110-37	0	1'	0,6040	<b>3,55</b>	2,1			
К-110-38		2'	1,6326	<b>9,6</b>	2,4			
К-110-40		5'	1,7326	<b>10,2</b>				
К-110-41		10'	3,8191	<b>22,5</b>				
К-110-42		15'5"	7,5003	<b>44,1</b>				
К-110-43		30'	9,2316	<b>54,3</b>	2,5	3,1	155	
К-110-44	60'	13,2542	<b>78,0</b>	2,2	3,7	85	10,5/100	
К-110-45	-25	1'	0,3139	<b>1,8</b>	2,4			
К-110-46		2'	1,4969	<b>8,8</b>	2,2			
К-110-48		5'	4,5902	<b>27,0</b>				
К-110-50		15'	5,8270	<b>34,3</b>				
К-110-51		30'	9,4360	<b>55,5</b>	2,4	2,6	197	10,7/97,1
К-110-53	-50	2'	1,4325	<b>8,4</b>	2,4			
К-110-54		5'	2,3688	<b>13,9</b>				
К-110-59		30'	7,6375	<b>44,9</b>	2,6	1,8	174	11,4/100
К-110-60		60'	11,4403	<b>67,3</b>	2,4	2,4	165	11,6/100

Из приведенных данных видно, что за достаточно короткое время после смешения мономера с катализатором, достигается высокая конверсия мономера, хорошая стереоспецифичность: содержание *цис*-1,4 — звеньев — 98,0–98,5%, практически полное отсутствие гелефракции, характеристическая вязкость —  $[\eta] \sim 10 \dots 11$ . То есть, реализация промышленного способа полимеризации изопрена в массе — вполне осуществимая задача, одно из решений которой можно представить следующим образом:

— определенное количество ячеек объемом  $\sim 100$  мл отпечатано в теле фторопластового конвейера, передвигающегося с заданной скоростью, и помещенного в изолированный модуль (бокс) с азотной атмосферой;

— в отдельном контуре при  $-80$  °С предварительно смешиваются изопрен и катализатор на основе соединений неодима (как показали эксперименты при  $-80$  °С полимеризация не идёт и есть возможность идеально перемешать компоненты катализатора);

— смешанные компоненты с помощью специального робота-манипулятора впрыскиваются в ячейку, которая вместе с конвейером движется некое время;

— по достижении определенной конверсии процесса, к ячейке автоматически подсоединяется герметичная головка для откачки незаполимеризовавшегося изопрена и, сразу после дегазации, в массу полимера впрыскивается расплавленный антиоксидант — «Агидол-1» (Т пл. = 80 °С).

— готовый полимер с помощью пневматической системы выгружается на склад.

Производительность подобного модуля определяется временем загрузки одной ячейки; если время загрузки 60 мл полимеризационной смеси — 2 с, то за час будет произведено 90 кг полиизопрена. Количество модулей, занимающих объем  $\sim 1$  м<sup>3</sup>, не ограничено [5].

И, наконец, самое главное — аналогов подобного технологического процесса синтеза каучуков в мире не существует.

#### Литература:

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. — 502 с.
2. Бубнова, С. В., Бодрова В. С., Дьячкова Е. С. и др. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима //Каучук и резина, 2014. — № 1. — с. 16–19.
3. Новикова, Е. С., Бодрова В. С., Васильев В. А. Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе бис- (2-этилгексил) фосфата неодима //Молодой ученый, 2014. — № 14.1. — с. 27–33.
4. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия: в 3-х т. — Т. 1, 1972. — с. 815.
5. Елфимов, В. В., Елфимов П. В., Аветисян А. Р., Юленец Ю. П. и др. Способ полимеризации изопрена в малообъемных ячейках. Заявка на изобретение № 2014126312 от 27.06.2014.



## Регрессия<sup>1</sup> автоматизации производства промышленности синтетического каучука

Дидиченко Артем Павлович, научный сотрудник

Аветисян Армен Рудикович, инженер первой категории

Елфимов Павел Владимирович, научный сотрудник, аспирант

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

В конце 80-х годов прошлого века на крупнейшем в СССР предприятии промышленности синтетического каучука (СК) ПО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ» было полностью автоматизировано одно из производств: получение *цис*-1,4-полиизопрена (каучук СКИ-3) на низкотемпературном титановом катализаторе. Внедрению полной автоматизации процесса предшествовала кропотливая работа по сбору и анализу массива данных, позволяющих оценить влияние различных факторов на качество конечного продукта — каучука СКИ-3. Кроме того, была создана математическая модель процесса. На это потребовалось более трёх лет работы нескольких научных организаций и самого предприятия — изготовителя продукции.

Полиизопрен является ближайшим аналогом натурального каучука (НК). Производство синтетических каучуков (СК) являлось, является и будет являться стратегически важной задачей для нашей страны, так как НК, получаемый из млечного сока гевеи, не производится на территории России в силу неблагоприятных для этого климатических условий. В основном, около 80% всего производимого количества, СК используется для производства автомобильных шин, а также для других нужд. Таким образом, отечественное производство СК — это обеспечение независимости от импортных поставок НК и защита отечественного, в первую очередь, военного и гражданского автомобильного транспорта. В связи с такой особенностью нашей страны, у нас хорошо развита индустрия производства СК, а доля использования НК для производства шин составляет около 5%, в отличие от зарубежных производителей, которые используют около 30–40% НК. Однако после развала СССР промышленность СК в России сильно пострадала, и многие производства закрыты, а объём выпуска СК сократился почти в 2 раза.

Хотелось бы отметить, что первенство промышленного производства СК в мире принадлежит нашей стране. Хотя известно и более раннее промышленное производство диизопропенилового каучука в Германии в 1914–1918 гг., но каучук там получался дорогой и низкого качества, в связи с чем производство его было закрыто. В 1932 году в Ярославле был запущен первый завод по производству полибутадиенового (дивинилового) каучука СК-1, по технологии академика Сергея Васильевича Лебедева (1874–1934 гг.), который за свои достижения в этой области был

награждён орденом Ленина и был избран действительным членом Академии наук СССР. Бутадиен получали из этилового спирта с последующей анионной полимеризацией жидкого бутадиена в присутствии натрия. Работы по производству СК были начаты С. В. Лебедевым на базе опытного завода в 1928 году в Ленинграде, впоследствии на базе этого завода был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева (сейчас — ФГУП «НИИСК»).

В 1970 г. в СССР было запущено производство СК на ПО «Нижнекамскнефтехим» (сегодня это ОАО «Нижнекамскнефтехим»). По производству изопренового каучука — это и сегодня самое крупное в мире производство изопренового каучука на одной производственной площадке (около 200 тыс. т в год) [3].

Процесс производства СКИ-3 на ОАО «Нижнекамскнефтехим» был полностью автоматизирован, на одном из двух заводов СКИ, на данном предприятии. За идеологическую основу полностью автоматизированного процесса была принята следующая концепция: если, при прочих равных условиях, предоставляется возможность управлять свойствами катализатора в каждый данный момент времени в зависимости от колебаний параметров полимеризационного процесса и производить коррекцию в автоматическом режиме, то можно обеспечить высокую стабильность параметров процесса и, самое главное, стабильность и однородность свойств получаемого готового продукта [1].

Алгоритм управления процессом заключался в автоматическом приготовлении катализатора ( $TiCl_4 + Al(i-Bu)_3$ ), смешением растворов  $TiCl_4$  и  $Al(i-Bu)_3$  при  $-85 \div -70^\circ C$ , с автоматическим контролем соотношения компонентов, осуществляемым с помощью спектрометра ЭПР с погрешностью  $\pm 0,05\%$ , масс. по одному из компонентов, и автоматическом ведении процесса полимеризации на основе его текущих («on line») параметров. На каждом полимеризаторе в каскаде реакторов были установлены оптические и тепловые датчики, объединённые в интегральную схему, с помощью которых в автоматическом режиме с дискретностью в несколько минут снимались показания оптической плотности растворов полимера и теплового эффекта полимеризации. Эти показатели анализировались с помощью специального программного обеспечения («soft'a»),

<sup>1</sup> Регрессия — от латинского regressio — обратное движение, возвращение.

разработанного специалистами ПО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск), ИАП АН СССР (Ленинград), ВНИИСК (Ленинград); определялся «тренд» процесса и по его результатам, если была необходимость, производилась автоматическая корректировка соотношения компонентов катализатора [1].

Основными результатами внедрения автоматизированной системы управления технологическим процессом являлись следующие показатели: высокая однородность готовой продукции — СКИ-3, снижение расхода ряда компонентов исходного сырья за счёт оптимизации процесса, то есть снижение себестоимости продукции [2].

В 90-е годы прошлого века в сложный для нашей страны экономический период автоматизированный процесс полимеризации был утерян. На сегодняшний день на предприятии автоматизированной осталась только опе-

рация приготовления катализатора, процесс же полимеризации ведётся в ручном режиме, что отрицательно сказывается на качестве готовой продукции. Таким образом, двигаясь в будущее, предприятие с технологической точки зрения оказалось в прошлом. Неоднократные попытки в течение нескольких предыдущих лет предложить предприятию заново внедрить автоматизированный процесс производства ни к чему не привели.

Наука революционизирует сферу производства и оказывает влияние на многие другие сферы человеческой деятельности. Но наука сама по себе не в силах заставить действующие предприятия вернуться «назад в будущее» и заново внедрить технологии, когда-то доказавшие свою эффективность. Для этого, очевидно, ещё требуются желание и волевое решение новых руководителей и хозяев предприятий.

#### Литература:

1. Елфимов, В. В., Борейко Н. П. Базовые принципы промышленного производства *цис*-1,4-полиизопрена высокой степени однородности с применением низкотемпературной каталитической системы  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$  · электронодонор — толуол // *Каучук и резина*, 2013. — № 4. — с. 14–7.
1. Борейко, Ю. И., Будер С. А., Копылов М. Б., Елфимов В. В. СКИ-3 А и СКИ-3Ш — перспективные марки *цис*-1,4-полиизопрена // *Каучук и резина*, 1989. — № 1. — с. 8–11.
2. Золотарев, В. Л. Российскому «титановому» СКИ — 45 лет // *Промышленное производство и использование эластомеров*. — 2009. — № 6. — с. 8–12.

## Размышления о современном состоянии изобретательского дела в России

Попов Сергей Владимирович, научный сотрудник

Аветисян Армен Рудикович, инженер первой категории

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Одним из важных индикаторов научного уровня любого государства является количество ежегодных научных публикаций, к которым также относятся заявки на изобретения и выданные на них патенты. Количество выданных патентов в среднем за год в современной России в несколько раз меньше — около 45 тыс., чем в 80-е годы прошлого века в СССР — около 200 тыс. (из них около 60% — РСФСР, т.е. около 120 тыс.), а международных патентов и вовсе мало — 1–2 тыс. Кроме того, около трети современных патентов в нашей стране оформляются иностранными заявителями, и только для того, чтобы распространить действие своего зарубежного патента на территорию РФ с целью продвижения своей продукции на новый для них российский рынок.

В работе, посвященной анализу патентного дела в России [2], утверждается, что в одном авторском свидетельстве советского периода содержалось в среднем 1,6 изобретений, и это было связано с тем, что авторы заявки на изобретение старались подать побольше заявок, чтобы

получить 200 советских рублей на группу авторов, но не более 50 рублей на одного человека. А в современном российском патенте в среднем 3,6 изобретения, и это объясняется тем, что сегодня за каждый шаг в оформлении патента надо платить, в отличие от советского периода, когда всё это было бесплатно. Поэтому авторы стараются внести в один патент больше технических решений [там же]. Сопоставляя эти цифры, автор [там же] делает вывод о том, что количество патентов сегодня и количество советских авторских свидетельств сопоставимо. Но при этом не указывается на тот очевидный факт, что около трети современных патентов оформляют зарубежные авторы. То есть количество изобретений, сравниваемых даже по данной методике, уменьшилось значительно. Видимо, это является следствием общего сложного состояния и положения науки в нашей стране.

В СССР изобретательство хорошо стимулировалось и даже, можно сказать, инженеров и учёных косвенно заставляли изобретать посредством спускаемых «сверху»

планов для научных организаций на определённое количество изобретений. В основном создателями изобретений были научно-исследовательские институты (НИИ). Они имели хорошие связи с промышленностью, так как многие отрасли промышленности и были созданы этими институтами. Сегодня количество НИИ резко сократилось по сравнению с советским периодом, и, соответственно, сократилось и количество авторов — специалистов, способных изобретать.

Следует отметить, что в советское время авторское свидетельство не давало права собственности на изобретение, а помимо премии за само изобретение авторы могли получить определённый процент от экономического эффекта, но не более 20 тыс. советских рублей. Советские авторские свидетельства имеют несколько важных отличий от современных российских патентов. Нынешние российские патенты дают право собственности на изобретения авторам и их работодателям, если патент оформлен от имени организации. Есть ещё один принцип, отличающий сегодняшний российский патент от советского авторского свидетельства — в советское время авторское свидетельство выдавалось только на то изобретение, которое могло быть применено, то есть было полезным для народного хозяйства. Сегодня можно получить патент (в том числе и за рубежом) на любое изобретение, лишь бы оно соответствовало нормам патентования, применимость и полезность изобретения при этом не так важны.

Причинами спада изобретательства могут быть следующие факторы: общий спад в науке в связи с сокращением финансирования (по сравнению с советским периодом), бюрократизация оформления заявок на изобретение, отсутствие стимулирования изобретательства на уровне государства и частных компаний, высокие ставки патентных пошлин (особенно для бюджета частного изобретателя), долгие сроки оформления патента (около 1,5–2 лет), отсутствие содействия внедрению и льготного налогообложения на инновационные товары и продукты со стороны государства, снижение инициативной изобретательской активности, отсутствие пропаганды изобретательства и низкая патентная культура современных творческих личностей.

Что касается стоимости оформления и подачи заявки на изобретение, то на сегодняшний день услуги патентного поверенного в среднем обойдутся автору около 20 тыс. рублей, а государственная пошлина — около пяти тысяч рублей с учётом оплаты нескольких лет поддержки патента. То есть изобретателю надо будет выложить не менее 25 тысяч рублей для оформления патента на его авторскую заявку, что для частного изобретателя-одиночки является весьма внушительной суммой, близкой к средней месячной заработной плате в стране. В совет-

ский период всё это было бесплатно, что тоже имело свой некоторый недостаток, так как приходило много заявок от не совсем адекватных людей. Существует мнение, что в СССР более строго подходили к экспертизе заявки, и что сегодня проще получить патент, но за рубежом экспертиза ещё более лояльна, чем у нас, то есть, за границей проще получить патент, что упрощает жизнь зарубежным изобретателям.

Очевидно, что патенты могут приносить нашей стране огромные прибыли. В советское время «Союзпатент» получал в качестве авторского вознаграждения 450 миллионов долларов США в год, а за экспорт наукоёмких технологий и за продажу лицензий — до 45 миллиардов долларов США в год. Но в эту цифру могли включаться и доходы от деятельности СССР внутри стран СЭВ. На сегодняшний день «Росвооружение» получает примерно 2–3 миллиарда долларов США в год, то есть на порядок меньше [1].

Важность активизации изобретательства в нашей стране актуальна и с точки зрения стимулирования нашего собственного научно-технического потенциала для создания новых продуктов и технологий (импортозамещение), но также актуальна и с той точки зрения, что если мы опережаем иностранцев с приоритетом на изобретение, то у страны появляется возможность экспортировать технологию за рубеж и получать за это экспортную выручку, которую недополучит иностранное государство, изобретатель которого позже подал заявку на изобретение [1]. То есть в этом состоит, в том числе, и полезное для нашей страны так называемое «перетягивание одеяла на себя».

В 80-е годы прошлого века во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева (ВНИИСК) по данным, заведующего в течение многих лет патентной лабораторией института И. М. Осовецкой, ежегодно подавалось около 120 заявок на изобретения и патенты, а в последнее время (2012–2014 гг.) это количество снизилось до 5–6 заявок в год. Тенденция очевидна и весьма печальна.

Известно, что согласно статистическим данным внедряется в промышленное производство около 3–5% всех выданных патентов. Очевидно, что большее количество патентов, выданных в нашей стране, приведёт к большому количеству внедрений в отечественную промышленность и сферу услуг и сервиса, что ускорит экономическое развитие нашего государства.

Прошедшие два десятилетия были очень непростыми для экономики России, и, по-видимому, государству было не до изобретательской деятельности российских граждан. Но хочется верить, что и этой проблеме будет уделено достойное внимание, как государством, так и научным сообществом России.

#### Литература:

1. <http://www.contrtv.ru/common/2523/>.
2. Джермакян, В. Ю. Мифы и «утки» о заявках на изобретения // Патенты и лицензии. — 2004. / <http://rbis.su/article.php?article=453>.

## Синтез и оценка аналитических возможностей новых фторсодержащих полимеров методами хроматографии и капиллярного электрофореза при определении биологически активных соединений

Дзема Дарья Валерьевна, магистрант  
Карцова Анна Алексеевна, доктор химических наук, профессор  
Санкт-Петербургский государственный университет

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук  
Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

**Ключевые слова:** фторсодержащие полимеры, фтормономер, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, высокоэффективная тонкослойная хроматография, капиллярный электрофорез, электрофореграмма.

В последние годы отмечен активный интерес к применению фторорганических соединений в методах разделения из-за их уникальной инертности и стабильности. Несмотря на явные перспективы в этом направлении, большинство публикаций посвящено лишь получению фторированных сорбентов для ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография), поскольку фторполимеры обладают высокой гидро- и олеофобностью, ограничивающих их применение в методах разделения из-за их низкой растворимости в водно-органических фазах.

В данной работе осуществлены синтезы новых высокофторированных водорастворимых полимеров, являющихся сополимерами этилена и фтормономеров: перфтор (3,6-диокса-4-метил-8-нонен) сульфонилфторида, перфтораллилфторсульфата и метилового эфира перфтор (2-метил-3,7-диоксанон-8-ен) карбоновой кислоты. Проведены полимераналогичные превращения терминальных групп с целью увеличения растворимости фторполимеров в водно-органических средах: сульфонилфторидные переведены в сульфамидные и сульфатные, сложноэфирные в N, N-диэтилкарбамидные, фторсульфатные заменены

карбоксилатными и N, N-диэтилкарбамидные восстановлены до N, N-диэтиламино групп.

Методом ГХ (газовой хроматографии) с использованием констант Мак-Рейнольдса и рассчитанных индексов удерживания проведена оценка относительной полярности стационарных фаз на основе полученных фторполимеров и возможных типов их взаимодействий с анализами различной природы.

Методом ВЭТСХ (высокоэффективная тонкослойная хроматография) установлено, что фторполимеры с терминальными сульфатными и сульфамидными группами (АЭФС-101 СК и АЭФС-101 СА) в составе элюента приводят к росту эффективности при разделении гидрофильных аналитов (витаминов группы В и аминокислот) за счет блокирования силанольных групп сорбента. Синтезированные фторполимеры способны к гидрофобным взаимодействиям со стероидными гормонами, что открывает возможности их применения в капиллярном электрофорезе в качестве мицеллярных агентов.

Методом КЭ (капиллярного электрофореза) установлено, что фторполимеры с терминальными ионогенными

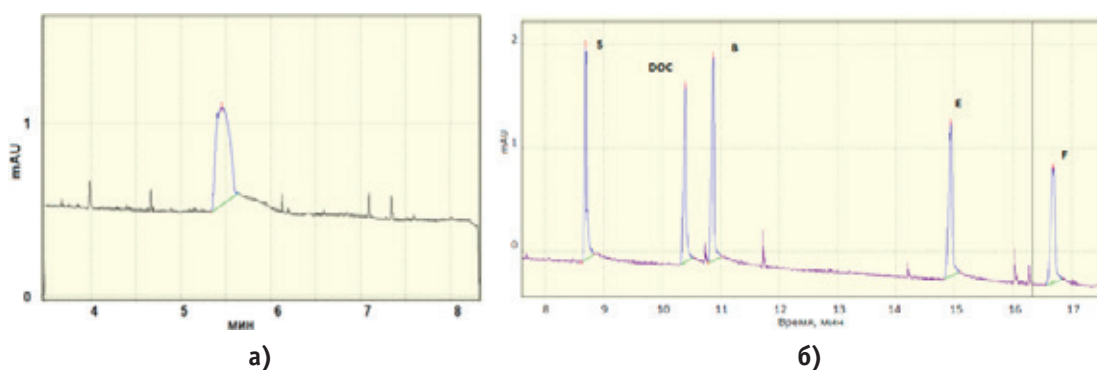


Рис. 1. Электрофореграммы стероидов:

- а) ведущий электролит: боратный буферный р-р 25 мМ (рН 9,2), метанол 20% (объемн.);  
б) ведущий электролит: фосфатный буферный р-р 20 мМ (рН 2,00), мочевины 5М, 25 мМ ДДСН, 1,5 мг/мл АЭ ФС-101СК, ацетонитрил 10% (обемн.)

функциональными группами ( $-\text{SO}_3-\text{N}(\text{Et})_4^+$ ,  $-\text{COO}-\text{K}^+$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ) выполняют роль псевдостационарных фаз, обеспечивая при разделении стероидных гормонов высокую эффективность (более 900 000 т.т., м. рисунк) и большую селективность разделения по сравнению с традиционно используемым анионным детергентом ДДСН.

Обнаружено, что фторполимеры с терминальными анионными и нейтральными группами ( $-\text{SO}_3-\text{N}(\text{Et})$

$4^+$ ,  $-\text{COO}-\text{K}^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ), введенные в состав фонового электролита, модифицируют стенки кварцевого капилляра. Установлено, что добавка полимера с  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  группами в рабочий буфер, препятствуя сорбции белков, позволяет достигнуть эффективности  $90 \div 250$  тыс. т.т., что значительно выше по сравнению с соответствующими результатами на PLOT- и монолитных колонках с нефторированными полимерами.

## Определение металлов в каучуке «Неофтон» методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой при микроволновой пробоподготовке

Найден Святослав Владимирович, кандидат химических наук, научный сотрудник,

Меньшиков Иван Никитич, научный сотрудник

Власов Сергей Владимирович, руководитель группы масс-спектрометрии

Волкова Маргарита Алексеевна, старший научный сотрудник

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Разработана методика экспресс определения следовых концентраций металлов во фторированных каучуках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой при микроволновой пробоподготовке. Пределы обнаружения большинства элементов составляли 1 мкг/л или 20 ppb при пересчете на твердые образцы. Результаты сопоставлены с данными, полученными при разложении фторполимеров в муфельной печи, и показано, что микроволновая экстракция значительно сокращает потери натрия, железа и калия.*

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, фторкаучуки, микроволновая пробоподготовка, микроволновая экстракция

### Введение

Количественное определение следов металлов в синтетических полимерах актуально вследствие того, что каталитические примеси металлов оказывают заметное влияние на качество конечных полимерных материалов и изделий на их основе. Установлено существенное преимущество вулканизатов на основе «редкоземельных» каучуков СКИ, СКД и СКДИ по сопротивлению многократной деформации растяжения, знакопеременному изгибу, разрастанию трещин по сравнению с резинами на основе «титановых» эластомеров [1]. Так, присутствие даже следовых количеств металлов негативно сказывается на электропроводности полимеров, ограничивая их применение в микроэлектронике [2]. Особую сложность представляет определение металлов в перфторированных полимерах из-за их высокой химической и термической устойчивости. Стандартные методики проведения подобных анализов отсутствуют.

Поскольку высокая химическая устойчивость подобных материалов не позволяет проводить их «вскрытие» в концентрированных кислотах, единственным способом прободготовки остается разложение в муфельной печи при температуре 500–1000 °С в течение нескольких часов [3]. Такая методика обладает существенными недостатками: для «вскрытия» образца необходимо брать большие навески полимеров (до 40 г) и длительное время их прокалывать. В ре-

зультате происходят потери соединений летучих элементов и в пробу могут попадать минеральные микрочастицы из воздуха и материалов камеры муфеля. Оба явления отрицательно сказываются на достоверности результатов анализа. Для снижения влияния этих негативных факторов нами разработана специальная методика определения металлов в перфторированных каучуках микроволновой экстракцией металлов с последующим анализом методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

### Экспериментальная часть

**Оборудование.** Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (Perkin-Elmer).

Лабораторная микроволновая печь MARS-6 (CEM) с сосудами Easy Prep Plus.

Режимы работы масс-спектрометра: стандартный, DRC, мощность радиочастотного источника 1600 Вт, расход аргона через небулайзер 1,06 л/мин.

**Пробоподготовка.** Навеску полимера (10–40 г) помещали в платиновый тигель и прокалывали 15 час при 1000 °С, затем в тигель добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты и 15 мл деионизованной воды, полученный раствор анализировали методом ИСП-МС.

Навеску полимера (0,1–2,0 г) помещали в тщательно отмытый от следов определяемых металлов фто-

ропластовый автоклав Easy Prep Plus, добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты, герметизировали и выдерживали 1 час при 200 °С и давлении 20 атм. в лабораторной микроволновой печи. Затем к полученному раствору добавляли 15 мл деионизованной воды и анализировали методом ИСП-МС.

### Результаты и обсуждения

В работе сопоставлено два подхода к пробоподготовке для определения металлов во фторкаучуках методом ИСП-МС: термическое разложение образца в муфельной печи и экстракция элементов в автоклавах при повышенной температуре и давлении. Первый способ обладал существенными недостатками, снижающими достоверность результатов анализа (потери соединений летучих элементов, попадание в пробу минеральных микрочастиц из воздуха и материалов камеры муфеля), что привело к необходимости разработки специальной методики микроволновой экстракции. Экстракцию проводили в герметичных тщательно отмытых от следов определяемых металлов фторопластовых автоклавах 1 час при 200 °С и давлении 20 атм. в лабораторной микроволновой

печи. Эта процедура позволила в 10 раз сократить массу требуемой навески образца, полное время анализа и избавиться от уже упомянутых недостатков связанных с загрязнением пробы.

Пределы обнаружения для большинства элементов были порядка 1 мкг/л при анализе водных растворов (или 20 ppb для твердых образцов).

Результаты определения содержания металлов в одном образце при различных способах подготовки представлены в таблице 1.

После выбора условий экстракции была проведена оптимизация массы навески образца. Установлено, что данные, полученные микроволновой экстракцией элементов из навесок 1 и 2 г, хорошо совпадают, но разброс в измерениях значительно выше при меньшей массе навески образца.

Сравнив данные экстракции с данными, полученными при озолении этого же полимера в муфельной печи можно оценить потери металлов, которые происходят при прокаливании. Так, если результаты обоих методов по содержанию Zn, Cu и Ca (Табл. 1) сходятся на приемлемом уровне, то при термическом разложении данные по определению Na, Fe, и K занижены в 5–10 раз.

Таблица 1. Результаты определения содержания металлов в образце «Неофтона», полученные при различных способах пробоподготовки.

Масса полимера	Содержание элемента, ppb							
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	Zn
Озоление в муфельной печи, 20 г	95±15	165±57	128±67	87±1	560±223	346±85	31±2	46±13
Экстракция, 2 г	1161± 243	257± 34	405± 58	4497± 284	689±61	1836± 256	45±4	88±3
Экстракция, 1 г	1577± 443	273±38	411±78	4172± 827	708±92	1963± 349	52± 15	112±27
Экстракция, 0,5 г	3177± 1708	417±67	490±41	5441± 1059	1035± 186	2791± 973	56± 16	126±14
Экстракция, 0,1 г	2436± 1217	812±373	622± 313	3560± 4092	1981± 1504	2407± 1625	198±42	134±81

### Выводы

1. Разработана методика микроволновой экстракции металлов из каучуков специального назначения.

2. Оптимизированы условия проведения экстракции и определена масса представительной навески образца полимера.

3. Показаны преимущества микроволновой экстракции элементов перед озолением образцов в муфельной печи при анализе металлов во фторированных полимерах

### Литература:

1. Васильев В. А., Гусев Ю. К. Инновационное обеспечение предприятий промышленности синтетического каучука // Тез. докл. XI Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии — 2005». М. 2005, с. 3–8.
2. Crompton T. R. Introduction to Polymer Analysis. Publisher: iSmithers Rapra Publishing, 2009. — P. 432.

3. Найден С. В., Власов С. В., Дзема Д. В., Меньшиков И. Н., Емельянов Г. А. Применение метода лазерной абляции для определения содержания хлора в хлоркаучуках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) / Молодой ученый. — 2014. — № 14.1. — с. 24–26.

## Исследование устойчивости синтетических латексов и способов повышения их стабильности в процессах эмульсионной полимеризации

Крайник Илья Иванович, научный сотрудник, аспирант  
Береснев Вадим Николаевич, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*В статье рассматривается проблема достижения устойчивости латексов, получаемых методом эмульсионной полимеризации, а также, рассмотрено влияние на агрегативную устойчивость латексов диспергатора — лейканола.*

### Актуальность проблемы

Полимерные эмульсии (латексы) широко применяются в различных областях народного хозяйства. Они используются в промышленности для производства резин, строительных материалов, проклейки технических картонов, для получения пористых и микропористых изделий и т.д.

Эмульсионная полимеризация — способ проведения полимеризации мономера в дисперсионной среде (обычно в воде), приводящий к образованию полимерной суспензии со средними размерами частиц 50–150 нм.

Обычно эмульсионная полимеризация протекает по радикальному механизму внутри полимерно-мономерных частиц, которые выступают, в качестве «нанофабрик» по превращению мономера в полимер. Диспергаторы, примером одного из которых является лейканол (натриевая соль продукта конденсации  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с формальдегидом), иногда вводят для обеспечения условий полимеризации.

При достижении высоких степеней конверсии мономера у отдельных латексов наблюдается гель-эффект или эффект Тромсдорфа — явление самопроизвольного увеличения скорости свободно-радикальной полимеризации при уменьшении концентрации мономера в реакционном микрообъеме. При этом уменьшается агрегативная устойчивость латексных частиц и возможно образование коагулюма.

Ввод в рецептуру бионеразлагаемого диспергатора лейканола обеспечивает проведение процессов с минимальной потерей устойчивости латексов на стадии гель-эффекта.

Существенным недостатком в производстве латексов в промышленности является большой расход эмульгаторов и, особенно, использование в рецептуре бионеразлагаемого продукта — лейканола. Сброс на очистные сооружения высококонцентрированных стоков (ВКС) с бионеразлагаемыми продуктами — недопустим.

В крупнотоннажном производстве эмульсионных каучуков и латексов чрезвычайно важной и актуальной является проблема очистки сточных вод, так как сброс ВКС только на одном предприятии может составлять десятки, а промывных вод — сотни м<sup>3</sup> в час. В литературе не существует единого мнения относительно механизма работы лейканола и его аналогов и их влиянию на устойчивость латексов. Поэтому своевременным и актуальным является построение рабочей модели гелеобразования и выяснение влияния лейканола на устойчивость латексов, а также поиск разлагаемых его аналогов, исходя из этой модели, что также позволит увеличить время жизни латексов.

Лейканол практически не обладает поверхностной активностью на границе раздела водный раствор–воздух [1, 2]. Однако лейканол поверхностно активен на границах раздела с органическими жидкостями [1] и твердыми телами [3], не обнаруживая при этом способности к мицеллообразованию в объеме раствора. В соответствии с классификацией Ребиндера [4] лейканол относится к типичным диспергаторам и действительно отличается высокой диспергирующей и стабилизирующей способностью, в частности, в латексных системах [1, 5].

По литературным данным [6, 7] лейканол не только повышает ионную силу и обладает дегидратирующим действием, но и влияет на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), внедряясь в образующиеся мицеллы коллоидного поверхностно активного вещества (ПАВ). Мицеллообразование, таким образом, затрудняется вследствие внедрения многозарядных анионов лейканола в мицеллы, что повышает энергию мицеллообразования. Также важную роль в процессе мицеллообразования играют стерические факторы.

Береснев В. Н. [8–12] в 70-х годах прошлого века году, наблюдая гель-эффект при синтезе стирольных латексов на неионных эмульгаторах, обратил внимание на проблему короткого «времени жизни» получившихся дис-

персий и быстрое связывание свободной воды. На данный эффект оказывали влияние следующие факторы.

1. Степень насыщенности адсорбционных слоев эмульгатором не должна превышать 70%. В противном случае получалась стабильная система.

2.  $S_{\text{латекса}} \geq 7\%$ . При высоком разбавлении система тоже получалась стабильной.

3. Увеличение температуры приводило к уменьшению времени жизни и наоборот.

4. На стабильность систем на неионных ПАВ оказывает влияние рН.

На основании проведенных исследований В.Н. Береснев предположил, что за гелеобразование в латексной системе при высокой конверсии мономера могут быть ответственны свободные макрорадикалы, образующиеся при гель-эффекте и сохраняющиеся в объеме латексных частиц, которые при определенных условиях, а именно, малой насыщенности поверхности латексных частиц эмульгатором, способствуют формированию особых льдоподобных структур в водной фазе латекса. При таком гелеобразовании вода связывается, резко возрастает вязкость, вплоть до застывания латекса и превращения его в твердую, сухую, относительно прочную массу. При высокой степени разбавления создаются устойчивые гидратные слои, предотвращающие структурирование в объеме латексной системы.

Мы предполагаем, что, по-видимому, лейканол выступает в качестве «ловушки» макрорадикалов, что обусловлено структурой его углеводородного радикала, и именно таким образом предотвращает образование коагулюма на стадии полимеризации. Если нам удастся подтвердить эту гипотезу, то в этом случае появится возможность синтезировать биоразлагаемый аналог лейканола или другой диспергатор с аналогичными свойствами.

Сам факт существования льдоподобных структур в водных растворах вызвал в литературе широкую полемику. Впервые идею существования подобных структур высказали Frank H. S. и Evans, M. W. [13, 14]. Они предположили, что вокруг неполярных молекул формируются особые водные льдоподобные структуры радиусом 12–17 Å, что соответствует решетчатой модели строения айсберга [15–16]. Однако неполярные молекулы большого размера не помещаются в такую структуру. Михайлов В.А. [17] считал, что большие молекулы могут занимать место в нескольких структурах. Philips J. C. [18] пошел дальше, он предположил, что между неполярными молекулами и льдоподобной границей присутствуют диссоциированные ионы воды. Фрайлинг [19] также наблюдал гелеобразование в латексных системах и отметил, что этот эффект в большей степени проявляется для полярных мономеров. В 2013 году N. Galamba [20, 21] методом молекулярной динамики попытался построить математическую модель небольших неполярных частиц и их гидратных оболочек. В процессе выяснилось, что молекулы воды при стандартной температуре могут выстраиваться вокруг неполярных молекул в тетраэдрические структуры, анало-

гичные существующему в воде при 10°C. Автор объясняет это, выстраивая математическую модель, которая основывается на изменениях термодинамических величин. Вместе с тем, наблюдаемые автором эффекты, в частности, резкое уменьшение стандартной энтропии при растворении, другими авторами объясняются иначе [22]. Однако мы считаем, что модифицированная теория айсберга может служить объяснением наблюдаемому эффекту связывания свободной в латексах и нуждается в проверке.

*Целью исследования является:*

1. Выявление механизма гелеобразования (образования коагулюма) на стадии эмульсионной полимеризации при конверсии мономеров, соответствующей стадии гель-эффекта.

2. Выявление роли биологически неразлагаемого диспергатора лейканола, используемого в рецептурах полимеризации, сокращающего образование коагулюма на этой стадии.

3. Синтез полимеризующегося ПАВ, заменяющего лейканол.

*В задачи исследования входит:*

1. Синтез полистирольных латексов на неионных эмульгаторах.

2. Определение условий формирования твердых гелей при хранении латексов высокой конверсии мономера.

3. Подтверждение роли свободных макрорадикалов в формировании геля.

4. Определение физико-химических параметров подтверждающих формирование кристаллоподобной структуры в объеме латекса.

5. Определение изменения стабильности системы при введении лейканола.

6. Подтверждение роли электростатического фактора стабилизации латексных систем при синтезе полистирольных латексов на анионных эмульгаторах.

### Материалы и методы исследований

Синтез ряда полистирольных латексов на эмульгаторе синтанол (используется неионный эмульгатор), выяснение их времени жизни и исследование гель-эффекта.

Условия полимеризации: температура +5°C в присутствии окислительно-восстановительной системы гидроперекись, ЖТК — ронгалит.

Предполагаемые методы исследования полученных латексов:

1) Контроль за изменением вязкости латекса (усилие сдвига при перемешивании, мешалка IKA Eurostar power-control — vise).

2) Определение насыщенности латексных частиц методом адсорбционного титрования по Марону.

3) Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца.

4) Измерение  $\zeta$  — потенциала латексных частиц.

5) Определение размеров частиц методом светорассеивания.



6) Метод электронной микроскопии для выявления структуры разбавленного и твердого латекса.

7) Измерение диэлектрической проницаемости в процессе гелеобразования.

8) Метод ИКС для выявления состава сухого геля.

9) Исследования гибели свободных радикалов при введении в латекс гидроперекиси и определение концентрации макрорадикалов в латексной системе методом ЭПР.

10) Определение содержания свободной воды по Лыкову по кинетике сушки.

11) Определение энергии активации на стадии гелевого эффекта и связи с числом радикалов.

12) Исследование структуры латексов методом ЯМР.

Схема установка для эмульсионной полимеризации стирола в атмосфере азота представлена на рисунке 1.

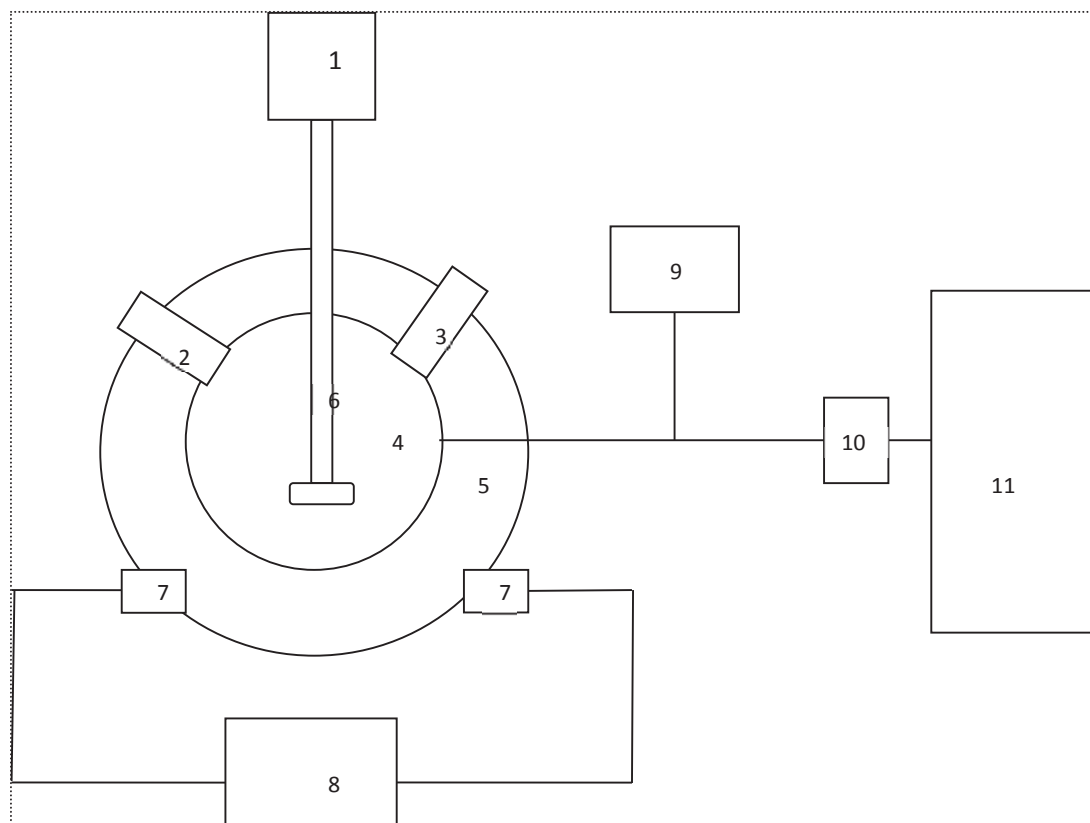


Рис. 1. Схема установки эмульсионной полимеризации.

1 — мотор мешалки; 2 — воронка-дозатор; 3 — термopара Pt-100; 4 — колба-реактор; 5 — рубашка реактора; 6 — мешалка; 7 — термopары на входе и выходе из рубашки; 8 — термостат; 9 — склянка Тищенко; 10 — редуктор; 11 — баллон с азотом.

### Обсуждение результатов

Полимеризация стирола проводилась с применением оксипропилированного «жирного» спирта — синтанола.

Рецептура полимеризации приведена в таблице 1. Проведение полимеризации осуществлялось на установке (рисунок 1) при температуре +5°C, поддерживаемой криотермостатом.

Таблица 1. Рецептyра эмульсионной полимеризации стирола

№	Назначение	Компонент	Масса, г
1	Мономер	Стирол	200
2	Дисперс. среда	Дистиллированная вода	500
3	Эмульгатор	Синтанол	20
4	Инициатор	Гидроперекись	0,8
5	Red-ox система	Трилон	0,3
6		Ронгалит	0,5
7		FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,6

Время полимеризации — 3 часа, при этом конверсия мономера составила 92%.

Латекс был выгружен из реактора. При хранении латекса наблюдалось гелеобразование в объеме с образованием «твердого» геля.

При температуре +10°C «время жизни» латекса составило 2–2,5 часа.

При разбавлении латекса водой до массовой доли латекса 6% масс. через 60 часов хранения наблюдалось гелеобразование.

Введение дополнительного эмульгатора (30 масс. % от исходного содержания) приводит к резкому повышению

устойчивости системы, гелеобразования не наблюдается в течении 4 суток.

#### Выводы

1. Происходит потеря устойчивости латексных систем с образованием водных льдоподобных структур.

2. Предотвращение процесса гелеобразования осуществляется в основном за счет повышения степени насыщенности поверхности латексных частиц эмульгатором.

3. Подавление «активности» оставшихся в системе макрорадикалов и разбавление системы не предотвращают эффект гелеобразования.

#### Литература:

1. Варезников В. Н., Кашлинская П. Е. / Коллоидный ж., 1975. № 37 (943). — с. 145–148.
2. Пояркова Т. Н., Варезников В. Н., Кашлинская П. Е. // Сб. тез. докл. V Всес. Латексной конф. ЦНИИТЭнефтехим, М., 1977. — с. 148.
3. Александрова Е. А., Сандомирский Д. М., Догадкин Б. А. / Коллоидн. ж., 1966. — № 28. — с. 781.
4. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. М.: «Знание», 1961. — 368 с.
5. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. // Химия и технология синтетического каучука, Л.: «Химия», 1970. — 407 с.
6. Пояркова Т. Н., Варезников В. Н., Кашлинская П. Е. / Коллоидн. ж., 1980. — № 47, (2). — с. 342–344.
7. Пояркова Т. Н., Варезников В. Н., Лавлинская Л. И., Конева Е. В., Кашлинская П. Е. // Коллоидн. ж., 1984. — № 57 (4). — с. 768–771.
8. Береснев В. Н. Особенности водных растворов ионных эмульгаторов и полистирольных латексов на их основе. Л.: «Химия», 1966.
9. Береснев В. Н., Маковецкая К. Н., Смирнов Н. И. // ЖПХ, 1969. — № XII. — с. 2307.
10. Береснев В. Н., Маковецкая К. Н., Смирнов Н. И. // ЖПХ, 1970. — № XIII. — с. 128.
11. Береснев В. Н., Маковецкая К. Н., Смирнов Н. И. // ЖПХ, 1973. — № XVI (1).
12. Береснев В. Н., Маковецкая К. Н., и др. VI / Тезисы докл. Юбилейной всесоюзной конференции по коллоидной химии. — Воронеж, 1969. — с. 151.
13. Frank, H. S.; // J. Chem. Phys., 1943. — № 13. — P. 493.
14. Frank, H. S.; Evans, M. W. // J. Chem. Phys., 1945. — № 13. — P. 507.
15. Frank, H. S. A. S. Quist; // J. Chem. Phys., 1961. — № 34. — P. 604.
16. Frank, H. S., F. Franks; // J. Chem. Phys., 1968. — № 48. — P. 4746.
17. Mikhailov V. A. // J. Struct. Chem., 1968. — № 9. — P. 332.
18. Philips J. C. // J. Chem. Phys. 1984. — № 81 (1).
19. Fryling P. S. // J. Chem. Phys., 1968. — № 47. — P. 4745.
20. Galamba, N. // J. Chem. Phys., B, 2013, № 117. — P. 2153–2159.
21. Galamba, N. // J. Phys. Chem. B., 2014. — P. 118.
22. Giuseppe Graziano, // J. Phys. Chem. B, 2013. — № 7. — P. 117.

## Синтез стереорегулярного цис-полиизопрена: влияние природы хлорирующего соединения и условий стадии хлорирования в процессе синтеза катализатора на основе бис (2-этилгексил) фосфата неодима на его активность и свойства полимера

Новикова Екатерина Сергеевна, аспирант; Бодрова Вера Сергеевна, кандидат химических наук;  
Дроздов Борис Трофимович, старший научный сотрудник;

Васильев Валентин Александрович, доктор химических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), (г. Санкт-Петербург)

Катализаторы на основе бис (2-этилгексил) фосфата неодима (ЭГФН) являются перспективными для промышленного производства стереорегулярного полиизопрена. Это обусловлено их высокой эффективностью в полимеризации изопрена, гомогенностью, упрощенной технологией синтеза по сравнению с хлоридной редкоземельной каталитической системой, а также меньшим расходом алюминийорганического соединения (АОС), в отличие от редкоземельных систем на основе солей карбоновых кислот.

В состав исследуемого катализатора кроме бис (2-этилгексил) фосфата неодима входят алкилирующий агент — триизобутилалюминий (ТИБА), хлорсодержащее АОС, например, диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) и диеновый углеводород [1]. Следует заметить, что присутствие хлорирующего агента в составе катализатора является обязательным условием синтеза *цис*-1,4-полиизопрена [2].

Процесс синтеза исследуемого катализатора включает стадию алкилирования соединения неодима триизобутилалюминием и реакцию хлорирования продуктов, полученных на стадии алкилирования.

В целях усовершенствования каталитической системы в настоящей работе изучено влияние природы хлорирующего агента в составе катализатора, его дозировки, а также очередности стадий алкилирования и хлорирования на активность катализатора и свойства синтезируемого полиизопрена.

Соотношение хлорсодержащего соединения к неодиму в катализаторах изучалось в интервале от 2 до 4 молей на моль неодима. Из графика, приведенного на рисунке 1 видно, что независимо от способа подачи ДИБАХ оптимальное молярное соотношение хлор/неодим в реакции полимеризации изопрена (ИЗ) на основании данных по степени его конверсии — равняется 2,7.

Установлено, что катализатор проявляет максимальную активность, если в процессе его синтеза хлорсодержащее соединение подается последним (рис. 2). Если же подавать сначала ДИБАХ, а затем ТИБА, то такой порядок подачи снижает скорость полимеризации изопрена примерно в два раза.

Значения числа активных центров сопоставимы (см. таблицу 1).

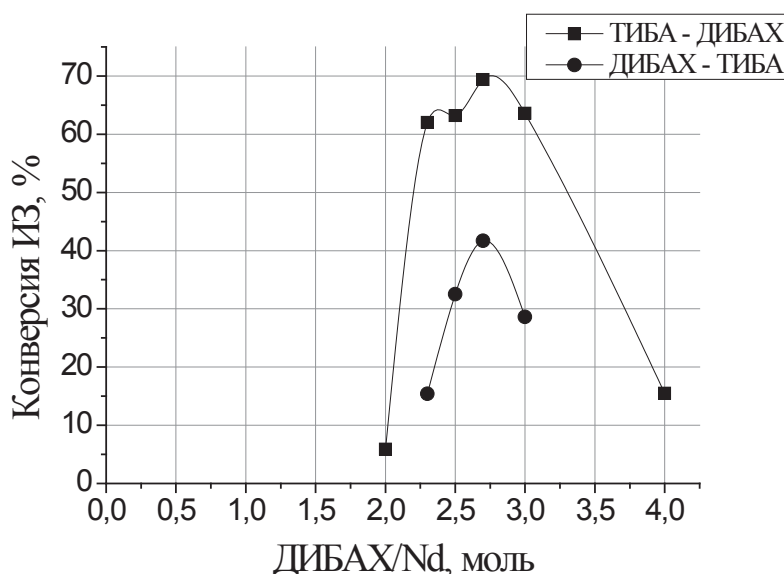


Рис. 1. Влияние дозировки ДИБАХ на конверсию изопрена.  
Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л,  $[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T_{пол} = 50^\circ C$ ,  
растворитель — гексан, время полимеризации 30 мин.

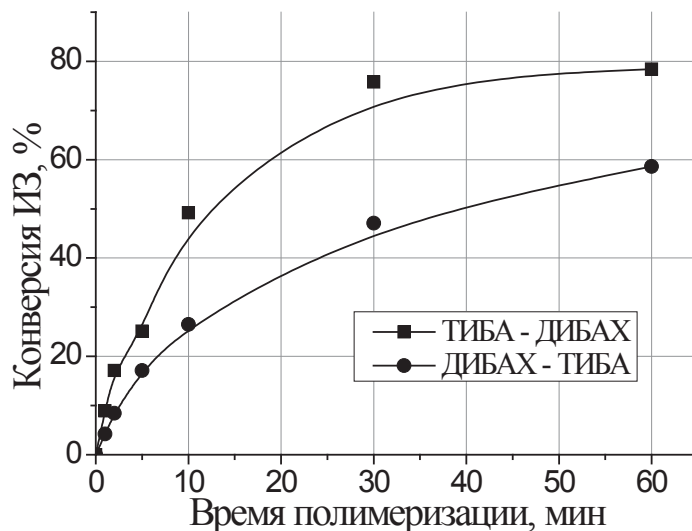


Рис. 2. Кинетика полимеризации изопрена в зависимости от способа подачи ДИБАХ  
Условия полимеризации:  $[i-C_3H_8] = 1,5$  моль/л,  $[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  
Тпол=50°C, растворитель — гексан.

Таблица 1. Влияние порядка подачи ДИБАХ в процессе синтеза катализатора на кинетические параметры полимеризации

Кинетические параметры	Порядок подачи хлорирующего агента	
	ТИБА — ДИБАХ	ДИБАХ — ТИБА
Скорость полимеризации, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	13	6
Число активных центров, $n_p$ , %	13	9

Порядок подачи хлорирующего соединения не влияет на уровень среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиизопрена, а также на коэффициент полидисперсности, значения которого находятся в интервале от 3 до 3,5 (табл. 2). Под влиянием данной каталитической системы синтезируется высокостереорегулярный *цис*-1,4-полиизопрен. Единственным нарушением микроструктуры явля-

ются 3,4-звенья; их содержание составляет около 3%. Из данных таблицы 2 видно, что при введении ДИБАХ перед ТИБА содержание 3,4-звеньев снижается до 2,3%.

Следует отметить, что порядок подачи ДИБАХ до ТИБА, при оптимальном мольном соотношении хлор/неодим = 2,7, приводит к формированию гетерогенного катализатора в отличие от катализатора, при синтезе ко-

Таблица 2. Влияние порядка подачи хлорирующего агента и его дозировки на молекулярно-массовые характеристики полиизопрена

Порядок подачи	ДИБАХ /Nd, мольное	Конверсия ИЗ, %	Молекулярно-массовые характеристики полиизопрена			Содержание 3,4-звеньев, %
			Mn·10 <sup>-3</sup>	Mw·10 <sup>-3</sup>	Mw/Mn	
ТИБА — ДИБАХ	2,3	62,0	382	1190	3,1	2,9
	2,5	63,2	326	1097	3,4	2,9
	2,7	69,4	269	1031	3,8	2,5
	3,0	63,6	360	1209	3,4	3,6
ДИБАХ — ТИБА	2,3	15,4	391	1370	3,5	2,2
	2,5	32,5	294	1041	3,5	2,3
	2,7	41,7	353	1168	3,3	2,3
	3,0	28,6	351	1071	3,1	2,7

того соблюдается обратный порядок подачи. Этот катализатор при мольном соотношении хлор/неодим = 2,7 сохраняет свою гомогенность в течение длительного времени хранения. При данном порядке стадий формирования катализатора гетерогенность проявляется при соотношении хлор/неодим больше 3.

Исследовано влияние природы различных хлорирующих агентов в составе катализатора на основе ЭГФН на кинетические параметры процесса полимеризации. В качестве хлорирующих агентов были выбраны ДИБАХ, этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ), комплексы хлорида алюминия с дифенилоксидом ( $AlCl_3 \times nДФО$ ), а также четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ). Выбор исследованных соединений обусловлен их доступностью, а также различной концентрацией хлора.

Установлено, что при использовании ДИБАХ, ЭАСХ,  $AlCl_3 \times 2ДФО$  катализаторы проявляют высокую активность в полимеризации изопрена (рис. 3). Скорость полимеризации и число активных центров имеют высокие и сопоставимые значения. При использовании в качестве хлорирующего агента  $AlCl_3 \times 1ДФО$  конверсия изопрена снижается на 20%. Катализатор, содержащий  $CCl_4$ , проявляет низкую активность в полимеризации изопрена (табл. 3).

Данные представленные в таблице 4 демонстрируют, что при использовании ДИБАХ, ЭАСХ и  $AlCl_3 \times 2ДФО$  в составе катализатора, как молекулярные массы, так и содержание 3,4-звеньев получаемого полиизопрена имеют сопоставимые значения.

Следует отметить, что при полном отсутствии хлорсодержащего компонента в катализаторе активность последнего в полимеризации очень низка — за 4 суток при мольном соотношении изопрен/неодим = 1000 превращается в полимер лишь 35% изопрена. Образовавшийся низкомолекулярный полимер имеет очень широкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n=27$ ) и содержит по данным ИКС около 65% *цис*-1,4-звеньев и 4,6%. — 3,4-структур.

Как упоминалось выше, катализатор, содержащий  $CCl_4$ , проявляет низкую активность в полимеризации изопрена. В то же время  $CCl_4$  является самым концентрированным среди органических соединений источником хлора, к тому же еще и самым дешёвым из них. В работах нашей лаборатории [3, 4] ранее была изучена реакция  $CCl_4$  с ТИБА, и определены условия, при которых последний практически количественно превращается в ДИБАХ.

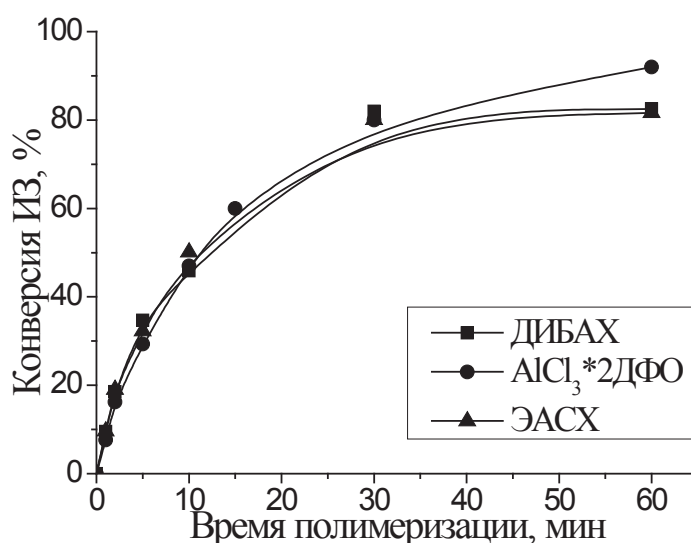


Рис. 3. Кинетика полимеризации изопрена (ИЗ) в зависимости от природы хлорирующего агента в составе катализатора

Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л,  $[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T_{пол} = 50^\circ C$ , растворитель — гексан.

Таблица 3. Влияние природы хлорирующего соединения в составе катализатора на кинетические параметры процесса полимеризации

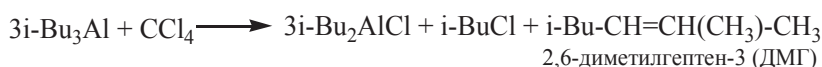
Кинетические параметры	Хлорирующий агент				
	ДИБАХ	ЭАСХ	$AlCl_3 \times 2ДФО$	$AlCl_3 \times 1ДФО$	$CCl_4$
Конверсия ИЗ, %	82,2	81,6	80,0	58,7	9,6
Скорость пол-ции, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	14	14	12	-	-
Число активных центров, $n_a$ , %	19	19	12	-	-

Таблица 4. Влияние природы хлорирующего соединения в составе катализатора на молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полиизопрена

Хлор. агент	Время пол-ции, мин	Выход полимера, %	Молекулярно-массовые характеристики			Микроструктура ПИ, % звеньев	
			Mn · 10 <sup>-3</sup>	Mw · 10 <sup>-3</sup>	Mw/ Mn	цис-1,4	3,4-зв
ДИБАХ	30	79,8	439	1373	3,1	97,3	2,7
ЭАСХ	30	80,0	415	1169	2,8	97,3	2,7
AlCl <sub>3</sub> × 2ДФО	30	78,7	371	1335	3,6	96,7	3,3
Без хлор. агента	4 суток	35,0*	11	294	27	65,4	4,6

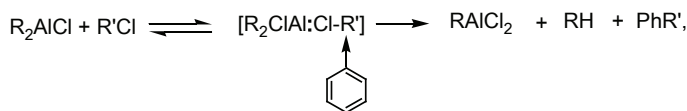
Известно, что алюминийтриалкилы энергично взаимодействуют с CCl<sub>4</sub> [5, 6]. Реакция идёт через промежу-

точное образование дихлоркарбена [7] и суммарно может быть записана так:



Отдельными опытами показано [7], что образующийся ДИБАХ не вступает в дальнейшее взаимодействие ни с избытком CCl<sub>4</sub>, ни с образующимся изобутилхлоридом.

С другой стороны, известно [8–10], что присутствие ароматических углеводородов в реакционной смеси способствует взаимодействию диалкилалюминийхлоридов с алкилхлоридами по реакции:

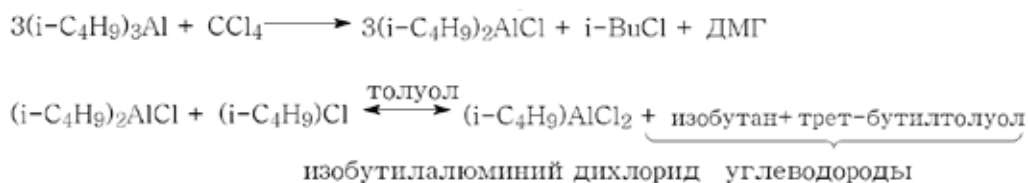


где R, R' - алкилы, Ph - фенил.

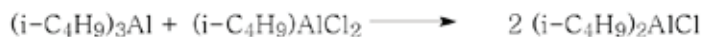
С учётом всего вышеизложенного, мы провели взаимодействие ТИБА с CCl<sub>4</sub> в среде толуола (который, кстати, является растворителем для ТИБА на всех отечественных заводах синтетического каучука) и, таким образом, «заставили» образующийся изобутилхлорид вступить в дальнейшее взаимодействие с ДИБАХ (рис. 4).

В итоге, ТИБА количественно превращается в ДИБАХ. Другими продуктами взаимодействия являются различные углеводороды, не влияющие на ход полимеризации.

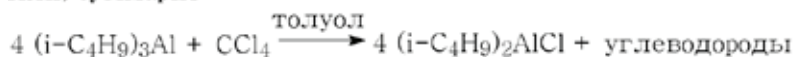
На рисунке 5 представлена кинетика взаимодействия CCl<sub>4</sub> с ТИБА в толуоле при 50°С. Можно отметить, что реакция молекулы CCl<sub>4</sub> с первыми тремя молекулами ТИБА протекает весьма быстро (за 5 часов). Последняя же молекула ТИБА превращается в ДИБАХ медленно (примерно, в течение суток), и это, по-видимому, связано с равновесным характером взаимодействия ДИБАХ с изобутилхлоридом в среде толуола. Далее образующийся изобутилалюминийдихлорид легко вступает в реакцию с ТИБА, особенно при избытке последнего.



И далее, в присутствии (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al:



Или, суммарно:

Рис. 4. Схема взаимодействия CCl<sub>4</sub> с ТИБА

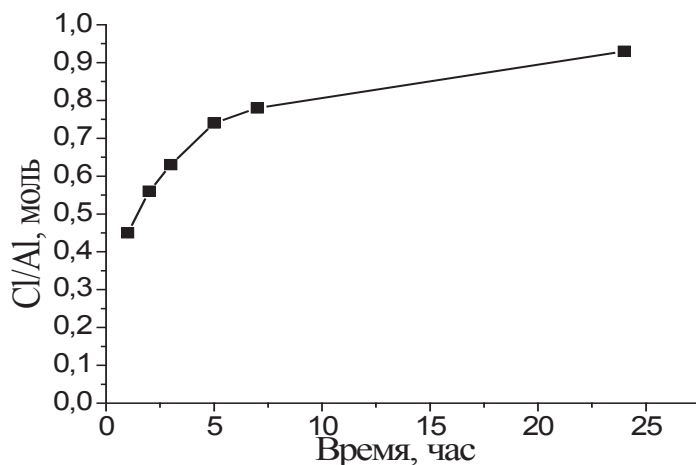


Рис. 5. Кинетика превращения  $CCl_4$  при взаимодействии с ТИБА  
 Условия синтеза: ТИБА:  $CCl_4 = 4:1$  мольное,  $[Al] = 1$  моль/л,  $T = 50^\circ C$  (5–6 часов),  
 далее  $T = 20^\circ C$  (24 часа).

Готовый продукт анализировался методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения хлорсодержащего АОС регистрировались в области  $500-250\text{ см}^{-1}$ , где проявляются наиболее характерные различия по сравнению с ТИБА, а именно, присутствие интенсивной полосы мостичной связи  $Al - Cl$  в районе  $345\text{ см}^{-1}$ .

Продукт взаимодействия  $CCl_4$  с ТИБА в толуоле при  $50^\circ C$  при соотношении 1:4 по результатам сравнения ИК-спектров оказался практически идентичен эталонному ДИБАХ (рис. 6).

ДИБАХ, синтезированный из  $CCl_4$  проявляет высокую активность в составе катализатора, равную активности эталонного ДИБАХ (рис. 7).

Поскольку показано, что  $CCl_4$  взаимодействует с ТИБА с образованием ДИБАХ, возникла идея синтезировать смесь ТИБА и  $CCl_4$ , как отдельный готовый компонент катализатора, содержащий одновременно алкилирующий и хлорирующий агенты, исходя из суммарного необходимого количества АОС.

Эта готовая смесь (МІХ) проверена в полимеризации изопрена. Из данных таблицы 5 видно, что скорость полимеризации и число активных центров сопоставимы во всех трех рассмотренных вариантах.

Данные, представленные в таблице 6, свидетельствуют, что природа выбранных хлорирующих агентов не оказывает существенного влияния на уровень зна-

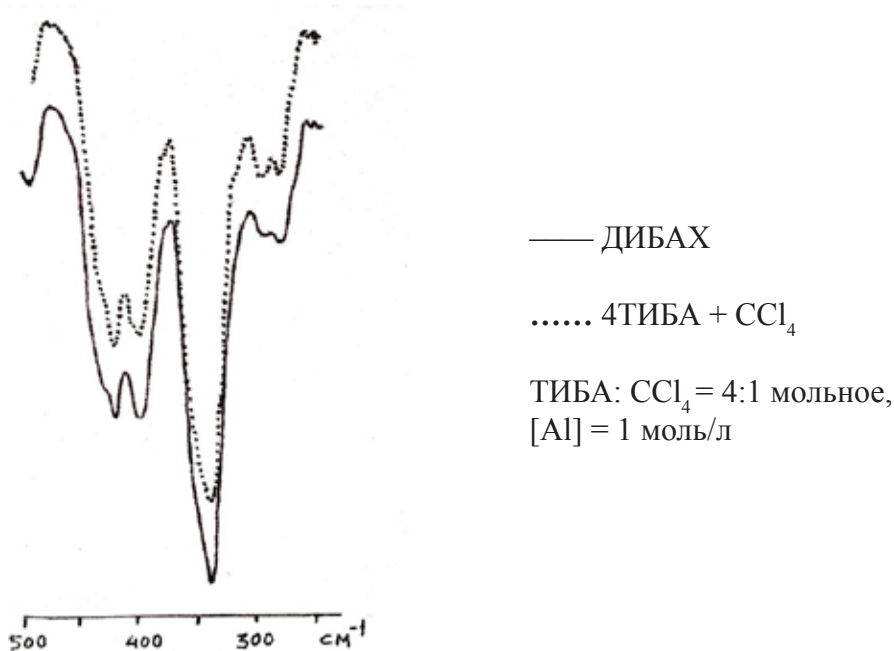


Рис. 6. ИК-спектр продукта взаимодействия  $CCl_4$  и ТИБА в толуоле в сравнении с эталонным образцом ДИБАХ

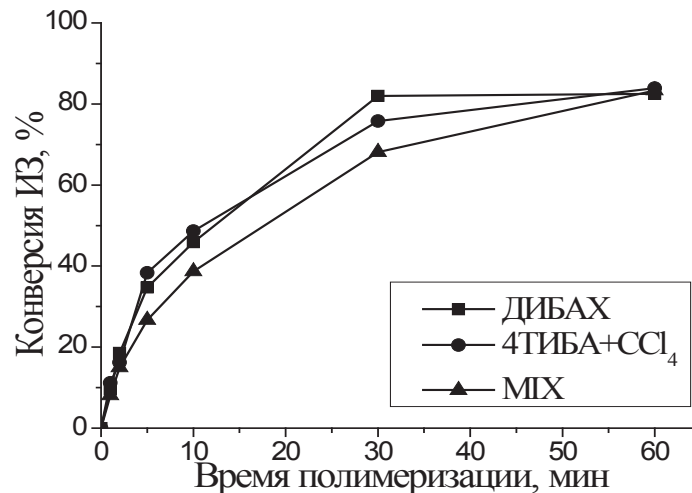


Рис. 7. Кинетика полимеризации изопрена (ИЗ) в зависимости от способа приготовления ДИБАХ. Условия полимеризации:  $[i-C_5H_8] = 1,5$  моль/л,  $[Nd] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T_{пол} = 50^\circ C$ , растворитель — гексан.

Таблица 5. Влияние способа приготовления ДИБАХ на кинетические параметры процесса полимеризации

Кинетические параметры	Хлорирующий агент		
	ДИБАХ	4ТИБА+CCl <sub>4</sub>	МІХ*
Конверсия ИЗ, %	82,5	83,9	83,3
Скорость полимеризации, $V_p \cdot 10^2$ , моль/л·мин	14	16	12
Число активных центров, $n_a$ , %	19	18	13

\* МІХ — 9ТИБА + 2,7Cl (4ТИБА+CCl<sub>4</sub>)

Таблица 6. Влияние способа приготовления ДИБАХ на молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полиизопрена

Хлорирующий агент	Выход полимера, %	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание 3,4-звеньев, %
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w / M_n$	
ДИБАХ	86,2	430	1412	3,3	2,5
4ТИБА+CCl <sub>4</sub>	83,9	400	1422	3,6	2,3
МІХ*	83,3	397	1465	3,7	2,0

\* МІХ — 9ТИБА + 2,7Cl (4ТИБА+CCl<sub>4</sub>)

чений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс и коэффициента полидисперсности. При этом содержание 3,4-звеньев в полиизопрене составляет 2–2,5%.

### Выводы

1. Условия стадии хлорирования в процессе синтеза катализатора на основе бис (2-этилгексил) фосфата неодима — влияют на его активность:

- катализатор проявляет максимальную активность в варианте синтеза, в котором стадия хлорирования следует за стадией алкилирования;

- оптимальное мольное соотношение Cl/Nd равно 2,7;

2. Использование в качестве хлорсодержащего органического соединения CCl<sub>4</sub>, который предварительно подвергают взаимодействию с частью или всем количеством алюминийорганического соединения (ТИБА), приводит



к формированию высокоэффективного катализатора полимеризации изопрена. Это позволяет значительно упростить технологию синтеза и сократить расход дорогостоящего сырья.

#### Литература:

1. Бубнова, С. В., Бодрова В. С., Дьячкова Е. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима// *Каучук и Резина*, 2014. — № 1. — с. 8–11.
2. Монаков, Ю. Б., Толстикова Г. А. Каталитическая полимеризация 1, 3-диенов. М.: Наука, 1990.
3. Кормер, В. А., Бубнова С. В., Дроздов Б. Т., Шелохнева Л. Ф., Ковалев Н. Ф. (2003) Пат. 2206577 РФ
4. Кормер, В. А., Бубнова С. В., Дроздов Б. Т., Шелохнева Л. Ф., Бодрова В. С., Ковалев Н. Ф. (2003) Пат. 2206578 РФ
5. Reinheckel, H. *Angew. Chem.*, 75, № 24, 1205 (1963).
6. Кнар, J. E. a.o. *Ind. Eng. Chem.*, 49, № 5, 874 (1957).
7. Collette, J. W. J. *Org. Chem.*, 28, № 9, 2489 (1963).
8. Миловская, Е. Б., Долгопоск Б. А., Долгопольская П. И. *Высокомол. соед.*, 4, № 10, 1503 (1962).
9. Пасынкевич, С. В. *Высокомол. соед.*, 5, № 10, 1585 (1963).
10. Pasynkiewicz, S. and Kuran W. J. *Organomet. Chem.*, 16, 43 (1969).

*Авторы благодарят научного сотрудника М. А. Ерёмину и научного сотрудника Л. В. Агибалову за помощь в изучении молекулярно-массовых характеристик полиизопрена.*

## О природе активных центров в катализаторе на основе гадолиния

Левковская Екатерина Игоревна, аспирант;

Бубнова Светлана Васильевна, кандидат химических наук;

Найден Святослав Владимирович, кандидат химических наук;

Меньшиков Иван Никитич, аспирант;

Васильев Валентин Александрович, доктор химических наук, профессор

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

В многочисленных исследованиях катализаторов Циглера-Натта, к которым относятся и катализаторы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), показано, что важным фактором, определяющим кинетику образования полимера и его свойства, является строение активных центров (АЦ) полимеризации. Исследование их структуры современными экспериментальными физико-химическими методами затруднительно, в литературе практически отсутствуют данные о строении АЦ редкоземельных каталитических систем.

В настоящее время представляется актуальным получение сведений о природе АЦ полимеризации диеновых углеводородов и установление связи между стереоспецифичностью их действия, реакционной способностью и свойствами полимера, так как данные о строении АЦ могут быть использованы для разработки новых высокоэффективных катализаторов с прогнозируемой стереоспецифичностью.

В ранних работах ФГУП «НИИСК» [1, 2] было установлено, что активность каталитической системы на основе РЗЭ и стереорегулярность получаемого полимера зависит от природы РЗЭ.

В нашей работе мы исследовали в составе катализатора различные соли гадолиния и установили, что максимальной активностью в реакциях полимеризации изопрена обладает каталитический комплекс на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, в котором в качестве компоненты выступает триизобутилалюминий (ТИБА) [3]:  $GdCl_3 \cdot i-C_3H_7OH \cdot H_2O + ТИБА$ .

Полимеры, синтезированные в его присутствии, близки по молекулярным характеристикам «неодимовому» полиизопрену (таблица 1).

Существенным преимуществом «гадолиниевого» полимера является превосходная микроструктура: содержание цис-1,4-звеньев достигает 98,5–99,0%, а количество 3,4-звеньев в два раза ниже по сравнению с «неодимовым» полиизопреном.

Изучаемая нами каталитическая система является гетерогенной, поэтому представляет интерес исследование состава твёрдой части и жидкой фазы катализатора, образующихся при взаимодействии соли сольвата хлорида гадолиния с триизобутилалюминием. Оказалось, что как жидкая, так и твёрдая фаза каталитического комплекса

Таблица 1. Сравнительные характеристики образцов полиизопрена СКИ-5ПМ и «гадолиниевого» образца, полученного в лабораторном автоклаве

	Содержание 3,4-звеньев, %	Mw-10 <sup>-3</sup>	Mw/Mn	Вязкость по Муни МБ (1-4) 1000С
СКИ-5ПМ	2,8	1123	3,9	78,8
СКИ-Gd	1,2	1255	4,0	74,1

Mw — среднemasсовая молекулярная масса;  
Mw/Mn — коэффициент полидисперсности.

проявляют активность в полимеризации изопрена (таблица 2). Таким образом, для гадолиниевого катализатора характерно распределение редкоземельного металла между фазами. Это отличает гадолиниевый катализатор

от каталитических систем на основе сольвата хлорида неодима, где весь активный неодим, образующий полимеризационные центры, находится в твёрдой фазе катализатора.

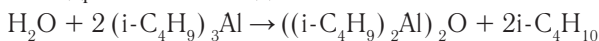
Таблица 2. Полимеризационная активность твёрдой и жидкой фаз гадолиниевого катализатора

	Концентрация шихты, % масс.	[C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ] / [Gd], моль	Время полимеризации, час	Конверсия, %	Mw-10 <sup>-3</sup>	Mw/Mn	Содержание 3,4-звеньев, %
GdCl <sub>3</sub> · i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH · H <sub>2</sub> O + ТИБА	15	7500	1	80,0	1300	4,0	1,5
Жидкая фаза катализатора	15	5000	1	42,3	849	19,6	1,0
	15	2500	1	88,7	564	22,3	1,3
Твёрдая фаза катализатора	Полимеризация в массе	300	24	2,7	3660	5,6	1,2
Твёрдая фаза + 10ТИБА	15	5000	24	15,6	3184	6,0	2,1

Условия полимеризации: T<sub>пол-ции</sub> = 50 °С

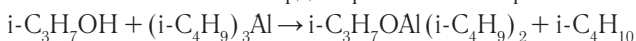
Состав каталитического комплекса и существующие представления о реакционной способности алюминийалкилов позволяют сделать предположение о том, что при взаимодействии ТИБА с компонентами спиртового комплекса хлорида гадолиния должны наблюдаться следующие превращения:

1. Гидролиз ТИБА водой:



Так как в составе образцов изопропанольного комплекса хлорида гадолиния, как правило, содержится небольшое количество воды, то в результате взаимодействия ТИБА с водой, содержащейся в комплексе, образуется алюминоксид и выделяется изобутан.

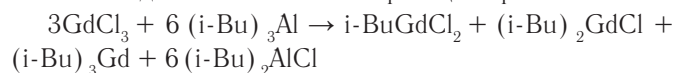
2. Алкоголиз ТИБА координированным спиртом:



Реакция ТИБА со спиртом, входящим в состав комплекса, приводит к образованию моноалкоксидиизобутилалюминия с выделением изобутана.

В реальных условиях необходимо учесть, что часть спирта и воды могут остаться непрореагировавшими, поэтому необходимо принять во внимание возможность вторичного алкоголиза и гидролиза связанного моноалкоксидпроизводного и алюминоксид алюминия за счёт взаимодействия их со спиртом и водой, сохранившимися в составе комплекса.

3. Алкилирование редкоземельного металла за счёт обменной реакции между хлоридом лантаноида и ТИБА приводит к образованию связи Gd-C, определяющая роль которой в полимеризации диенов установлена многочисленными исследованиями катализаторов Циглера — Натта.



Жидкая фаза каталитического комплекса имеет достаточно сложный состав: в ней содержатся соединения гадолиния неопределённого состава, непрореагировавшие алюминийорганические соединения, побочные продукты, образующиеся в ходе синтеза катализатора. По этой причине мы решили детально изучить состав твёрдой фазы гадолиниевого каталитического комплекса, предварительно удалив из него растворимые в толуоле соединения.

В таблице 3 представлен элементный состав нерастворимых продуктов катализатора. Анализ на Gd, Al и Cl осуществлялся с помощью метода масс-спектрометрии (ICP-MS) на приборе Nexion 300D. Параллельно определение Gd, Al и Cl было осуществлено при помощи химических методов анализа. Так как результаты, полученные двумя методами, имели хорошую корреляцию, дальнейшие исследования проводились только методом масс-спектрометрии, так как он менее трудоемок и позволяет получать результаты с высокой точностью.

Таблица 3. Элементный состав твёрдой фазы катализаторов на основе сольвата хлорида гадолиния и неодима

Катализатор	PЗЭ, %	Al, %	Cl, %	R+OR, %	Состав осадка
Gd катализатор	40	3	23	34	$Gd_1Al_{0,4-0,6}Cl_{2-3}R_xOR_{(1-2)-x}$
Nd катализатор	41	3	29	27	$Nd_1Al_{0,4-0,6}Cl_{2-3}R_xOR_{(1-2)-x}^*$

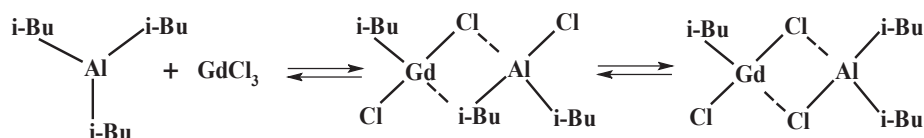
\* — неопубликованные данные ФГУП «НИИСК»

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что все перечисленные элементы входят в состав нерастворимой части катализатора. Кроме того, в составе осадка должны присутствовать углеводородные органические радикалы (например, изобутильные, изопропокси- и изобутоксигруппы). Таким образом, по результатам анализа твёрдая часть катализатора на основе Gd имеет следующий состав:  $Gd_1Al_{0,4-0,6}Cl_{2-3}R_xOR_{(1-2)-x}$ . В таблице приведены также литературные данные о составе твердой фазы аналогичного катализатора на основе спиртового комплекса хлорида неодима. Сравнение этих данных с нашими результатами свидетельствует о близком составе активной части катализаторов на основе Nd и Gd. Следовательно, можно предположить, что более высокая стереорегулирующая способность катализатора с Gd по сравнению с системами, содержащими Nd, определяется природой редкоземельного металла в составе активного центра.

Катализаторы на основе редкоземельных элементов, как уже было сказано, являются типичными представи-

телями каталитических систем Циглера-Натта, поэтому несмотря на многообразие функций ТИБА в составе катализатора, основной его задачей является алкилирование хлорида гадолиния с образованием Gd-C связи, по которой внедряется молекула мономера, и осуществляется процесс полимеризации.

Вероятно, что в данном комплексе стабильность Gd-C связи поддерживается избытком свободного ТИБА, необходимым для стабилизации активного центра. Это объясняет тот факт, что максимальную активность катализатор проявляет при высоком соотношении АОС к Gd. Удаление АОС из твёрдой фазы катализатора приводит к разрушению нестабильной связи Gd-C и снижению скорости полимеризации (таблица 2). Учитывая большую координационную сферу гадолиния, можно рассматривать триалкилалюминий также как один из лигандов в активном центре. Не исключено, что в данном случае активный центр представляет собой биметаллический мостиковый комплекс, находящийся в равновесии с исходными компонентами.



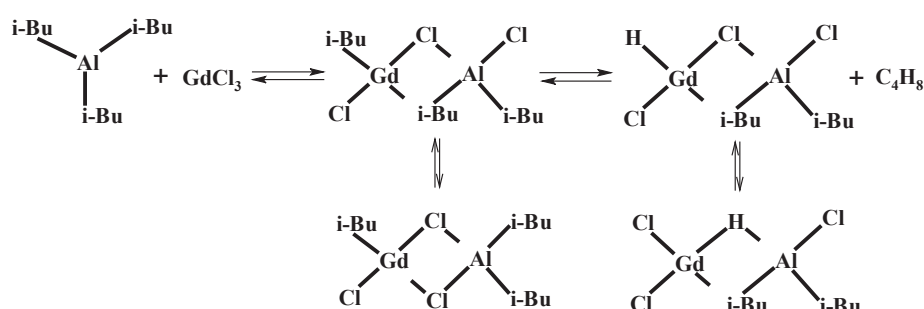
Мы сделали анализ газообразных продуктов, образующихся в процессе синтеза гадолиниевого катализатора. Анализ осуществлялся методом газовой хроматографии на приборе PE GC Clarus 500. На рисунке 1 и 2 представлены хроматограммы для:

1. Гадолиниевого каталитического комплекса, в котором в роли алюминийорганической компоненты используется ТИБА;
2. Гадолиниевого каталитического комплекса, в котором в роли алюминийорганической компоненты используется диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ).

На первой хроматограмме (рис. 1) присутствуют два пика с временами удерживания 16,36 и 16,98 минут.

Первый пик мы идентифицировали как относящийся к изобутану, образующемуся при взаимодействии ТИБА с водой и спиртом, содержащимися в комплексе сольвата хлорида гадолиния. Второй пик принадлежит изобутилену.

Известно, что связь Gd-C является непрочной, а потому, возможно, в момент образования катализатора происходит её распад и появление связи Gd-H, по которой также может внедряться мономер. Образование связи Gd-H сопровождается выделением изобутилена, что мы и наблюдаем. Таким образом, в активной части катализатора могут содержаться связи Gd-C и Gd-H:



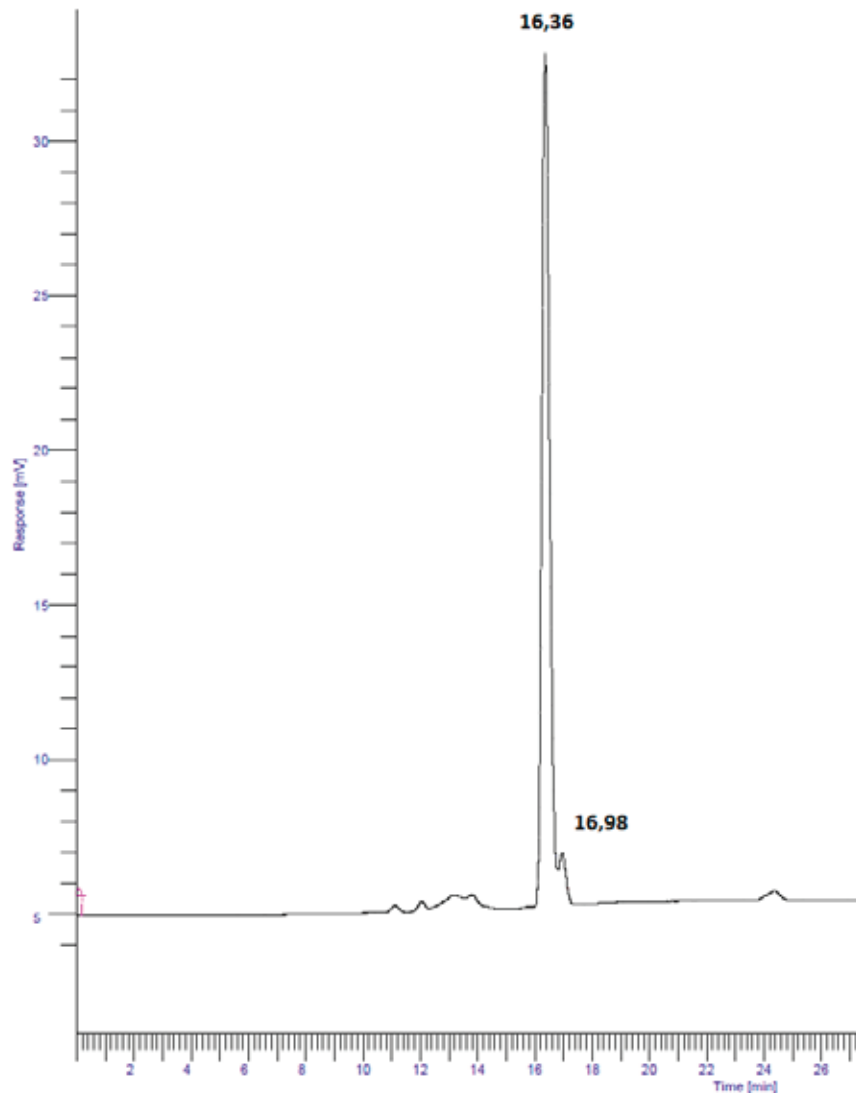


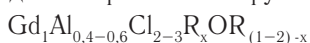
Рис. 1 Хроматограмма гадолиниевого катализатора с ТИБА

Колонка: PORAPLOT Q,  $l=30$  м.,  $d=0,53$  мм. Условия:  $T_{\text{инжектора}} = 180^{\circ}\text{C}$ ; Скорость расхода газа-носителя — 1 мл/мин.;  $T_{\text{колоники}} = 150\text{--}240^{\circ}\text{C}$ ; Детектор — пламенно-ионизационный.

Мы исследовали катализатор с ДИБАГ, хроматограмма газовой фазы которого представлена на рисунке 2. На данной хроматограмме наблюдается только один пик, принадлежащий изобутану, и отсутствует пик, свидетельствующий о наличии в газовой фазе катализатора изобутилена. Вероятно, в этом случае в обменной реакции хлорида гадолиния с ДИБАГ участвует более подвижный водород диизобутилалюминийгидрида, в результате чего сразу образуется связь Gd-H [4].

Таким образом, в результате проведенных исследований катализатора на основе гадолиния можно сделать следующие выводы:

- При взаимодействии спиртового комплекса хлорида гадолиния состава  $\text{GdCl}_3 \cdot i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с толуольным раствором ТИБА образуется гетерогенный катализатор, осадок которого имеет брутто-состав:



- Синтез активных в полимеризации изопрена соединений осуществляется в результате реакции алкилирования хлорида Gd триизобутилалюминием с образованием связи Gd-C;

- Исследование газообразных продуктов реакции свидетельствует о том, что одновременно с образованием нестабильной связи Gd-C происходит её распад с выделением изобутилена и появлением связи Gd-H;

- Широкое молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся с использованием гадолиниевого катализатора, как и в присутствии неодимовой каталитической системы, свидетельствует о том, что полимеризация изопрена протекает по полицентровому механизму с участием набора активных центров различного строения, обладающих разной активностью и стереоспецифичностью.

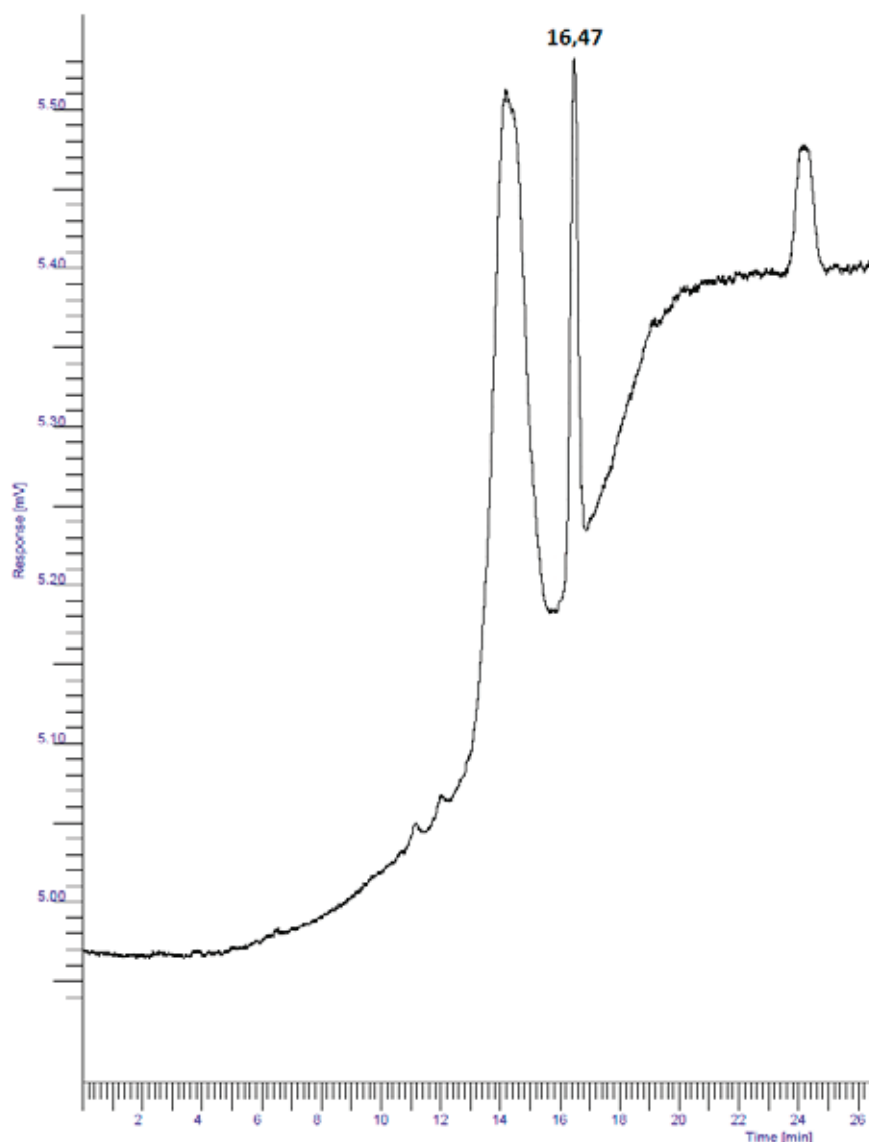


Рис. 2 Хроматограмма гадолиниевого катализатора с ДИБАГ

Колонка: PORAPLOT Q,  $l=30$  м.,  $d=0,53$  мм. Условия:  $T_{\text{инжектора}}=180^{\circ}\text{C}$ ; Скорость расхода газа-носителя — 1 мл/мин.;  $T_{\text{колонки}}=150\text{--}240^{\circ}\text{C}$ ; Детектор — пламенно-ионизационный.

Литература:

1. Кормер В. А., Васильев В. А., Бубнова С. В., Долинская Э. Р. Особенности микроструктуры полиизопрена, полученного в присутствии редкоземельных катализаторов// Каучук и Резина, 1986. — № 1. — с. 5–8.
2. Kormer V. A., Lobach M. I., Bubnova S. V., Polytaeva I. A. and Skuratov K. D. Rare Earth Catalysts in Synthesis of Homopolymers and Copolymers of Diene Hydrocarbons// Kautschuk+gummi Kunststoffe, 1991 (vol. 44). — № 6. — P. 522–524.
3. Левковская Е. И., Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния// Каучук и Резина, 2014. — № 1. — с. 12–15.
4. Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Бочкарев Л. Н. Успехи химии органолантанидов// Успехи химии, 1985. — № 8. — с. 1362–1387.

Авторы благодарят научного сотрудника Ерёмину М. А. за определение молекулярно-массовых характеристик полиизопрена, а также научного сотрудника Сендерскую Е. Е. за помощь в определении микроструктуры каучука.

## Натуральный каучук как природный нанокompозит. Получение особо чистого натурального каучука методом экстракции протеина низкомолекулярными веществами

Калинин Алексей Владимирович, старший научный сотрудник, кандидат химических наук, докторант  
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт  
синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Мичурин Никита Дмитриевич, студент  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет)

### Введение

Натуральный каучук (НК) исторически является самым первым эластомером, нашедшим свое применение в различных отраслях техники [1]. Уже к началу XX века НК являлся продуктом многотоннажного производства, а также, популярным объектом физико-химических исследований [1, 2]. Несмотря на бурное развитие химии и технологии полимеров в последние десятилетия, НК и на данный момент является одним из самых востребованных эластомеров [1]. Выгодное отличие НК от различных видов синтетического каучука (СК) заключается в отсутствии в нем следов катализаторов — продуктов разложения комплексов d- и f-элементов переменной валентности. Другим положительным свойством НК является экологическая чистота производства. Действительно, роша гевеи по определению не представляет угрозу окружающей среде, а процесс полимеризации изопрена ска-зать это можно далеко не всегда.

Однако НК, как сырье для получения резиновых изделий, также имеет определенные недостатки, накладывающие существенные ограничения на сферу его применения. В первую очередь следует отметить значительное содержание в НК растительного белка, который, являясь потенциальным аллергеном, делает невозможным изготовление из него некоторых изделий медицинского назначения, а также иных, контактирующих с биологическими тканями [1–6]. С точки зрения химического состава макромолекул, основное отличие НК от синтетического цис-полиизопрена заключается, именно, в наличии в составе макромолекул НК некоторого количества белковых фрагментов. В отличие от НК синтетический полиизопрен полностью свободен от азот- и кислородсодержащих фрагментов. Определенное влияние на свойства НК оказывает также наличие в нем полисахаридов.

Исходя из выше изложенного, актуальной задачей на сегодняшний день является получение особо чистого НК, пригодного для производства медицинских и прочих изделий, контактирующих с живыми тканями.

### Постановка задачи

Предварительно нами были апробированы четыре методики депротенизации НК, заключающиеся в экс-

тракции белковой компоненты низкомолекулярными жидкостями. Образцы как исходного НК, так и каучука, подвергнутого экстракции, были исследованы методами жидкостной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и методом фракционирования нано- и микрочастиц в потоке в термическом поле, что позволило определить и сопоставить молекулярную массу образцов каучука.

Нашей основной задачей было подобрать растворитель, позволяющий наиболее полно экстрагировать растительные протеины, содержащиеся в товарном НК, используя при этом, как можно, более мягкие условия.

Очевидно, что хорошим растворителем для такого полимера, как протеин, содержащего высокополярные связи: С-О, С-N, N-H, может быть вещество, молекулы которого имеют достаточно большой дипольный момент. Важным фактором представлялась также нетоксичность и низкая стоимость применяемого растворителя. Поэтому в качестве одного из экстрагентов предполагалось использовать воду. В качестве потенциально возможных экстрагентов нами были выбраны следующие низкомолекулярные вещества: вода (дипольный момент  $\mu = 6,17 \times 10^{-30}$  Кулон/м), пиридин ( $\mu = 7,30 \times 10^{-30}$  Кулон/м), диметилформамид (ДМФА) ( $\mu = 2,7 \times 10^{-30}$  Кулон/м), ацетонитрил ( $\mu = 10,65 \times 10^{-30}$  Кулон/м).

Поскольку макромолекулы, богатые белковыми фрагментами, должны в отличие от чистого полиизопрена достаточно хорошо растворяться в низкомолекулярных полярных веществах, можно предположить, что после того, как образец НК будет подвергнут экстракции низкомолекулярным веществом, способным растворять белок, его растворимость в углеводородных растворителях должна существенно возрасти, а молекулярная масса существенно уменьшиться.

Следует отметить, что метод жидкостной гель-проникающей хроматографии позволяет определить молекулярную массу только растворимой фракции полимера, поэтому неизбежно некоторое занижение значений определяемых параметров, тем более значительное, чем выше степень «сшивки» молекул полимера за счет водородных связей. В качестве дополнительного метода контроля, в котором отсутствует указанная нами систематическая ошибка, связанная с неполным растворением образца, нами был применен метод фракционирования нано- и микрочастиц в потоке в термическом поле (Thermal field-flow fractionation).

## Экспериментальная часть

### Депротенизация НК

#### Метод 1. Депротенизация водой и ацетоном

Навески (по 75 г) НК марки SMR-2 были разрезаны на кубические фрагменты с линейными размерами не более 5 мм, затем помещены в аппарат Сокслета, присоединенный к круглодонной колбе  $V=1$  дм<sup>3</sup>, в которую было внесено 0,6 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

В течение 24 часов содержимое колбы подвергалось кипячению на песчаной бане, затем аппарат Сокслета был отсоединен от колбы с водой и присоединен к колбе  $V=1$  дм<sup>3</sup>, в которую было внесено 500 см<sup>3</sup> ацетона. После промывки конденсатом ацетона в аппарате Сокслета в течение 16 часов образец НК был помещен в термостат с температурой 75°C на 8 часов для испарения следов растворителя.

#### Метод 2. Депротенизация диметилформамидом и ацетоном

Методика полностью аналогична предыдущей, но в первой ее экспериментальной части вместо воды использовался диметилформамид (ДМФА).

#### Метод 3. Депротенизация ацетонитрилом

Навеска НК (75 г) была помещена в аппарат Сокслета, присоединенный к колбе  $V=1$  дм<sup>3</sup>, заполненной 600 см<sup>3</sup> ацетонитрила. В течение 24 часов содержимое аппарата Сокслета подвергалось экстракции конденсатом ацетонитрила. После окончания процесса навеска НК была помещена в термостат с температурой +75°C, где образец выдерживался в течение 8 часов.

#### Метод 4. Депротенизация пиридином и ацетоном

Навеска НК (75 г) была помещена в аппарат Сокслета, присоединенный к колбе  $V=1$  дм<sup>3</sup>, заполненной 500 см<sup>3</sup> пиридина. Колбу нагревали на песчаной бане до интенсивного кипения экстрагента. В связи с тем, что пиридин частично растворяет НК, время экстракции было ограничено 4 часами. Было замечено, что в дальнейшем происходило слипание кубиков НК в однородную массу, закупоривавшую перепускную трубку аппарата Сокслета. Затем нагревание аппарата прекращали, слипшаяся навеска НК была извлечена из аппарата Сокслета, вновь разрезана на кубические фрагменты и помещена в аппарат Сокслета, присоединенный к колбе, заполненной ацетоном. Содержимое экстрактора Сокслета подвергали в течение 16 часов воздействию конденсата ацетона, после чего экстрагент был заменен на свежую порцию чистого ацетона, а экстракция продолжена еще в течение 16 часов.

### Центрифугирование и хроматографирование образцов НК

В качестве объекта исследований был выбран натуральный каучук марки SMR-CV производства Малайзии. Хроматографические исследования проводили на хроматографе Waters 2000, система Breese с набором стандартных стирогелевых колонок. Жидкость-носитель — толуол, температура +35°C, детектор — рефрактометр. Для отделения нерастворимой фракции использовали центрифугу Beckman L8—80, скорость вращения 25 000 оборотов в минуту, время центрифугирования 30 минут.

Образец исходного НК и четыре образца, подвергнутых различным вариантам экстракционной деполимеризации, были растворены в толуоле (концентрация каучука составляла 1,5% масс.), а затем подвергнуты центрифугированию. Данные по массовым долям выпавшего нерастворимого геля для всех пяти образцов представлены в таблице 1. Растворимая фракция всех образцов НК была подвергнута хроматографическому исследованию. Важнейшие хроматографические параметры как исходного, так и депротенизированного НК, также приведены в таблице 1.

Исследования полимеров методом фракционирования частиц в потоке в термическом поле проводили на приборе AF 2000 multi-flow FFF фирмы «Postnova analytics». Определение массового содержания азота в исследуемых образцах было проведено на автоматизированной установке по методу Кьельдаля.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Из приведенных данных таблицы 1 видно, что, действительно, после обработки полярными низкомолекулярными веществами, природа НК претерпевает существенные изменения. Во всех описанных случаях существенно снижается содержание нерастворимой в толуоле фракции. Следует отметить, что использование различных экстрагентов в разной степени приводит к уменьшению молекулярной массы исследуемых образцов НК. Так, наименьшая доля нерастворимой фракции и наименьшее значение среднечисленной молекулярной массы, как по данным ГПХ, так и по данным метода фракционирования частиц в потоке, наблюдается для образца, подвергнутого обработке ДМФА. Молекула ДМФА, фактически, являясь низкомолекулярным аналогом белковых фрагментов цепи, по-видимому, является наиболее активным экстрагентом последних. Следует обратить внимание на то, что по данным ГПХ массовые значения исходного образца каучука существенно меньше, чем подвергнутого обработке экстрагентами, что, на первый взгляд, является абсурдом. С другой стороны, для данных, полученных фракционированием частиц в термическом поле, наблюдается обратная картина. Это подтверждает высказанное нами ранее предположение о некоторых ограничениях накладываемых на метод гель-проника-

ющей хроматографии, связанных с тем, что, фактически, исследованию подвергается только та часть макромо-

лекул, которая способна образовывать с толуолом истинный раствор.

Таблица 1. Содержание нерастворимой фракции. Хроматографические параметры растворимых фракций НК

Образец	Содержание геля, % масс	M <sub>n</sub> , дальтонов	M <sub>w</sub> , дальтонов	M <sub>z</sub> , дальтонов
Исходный НК	7,4	1×10 <sup>6</sup>	4,8×10 <sup>6</sup>	1,2×10 <sup>6</sup>
НК, отмытый пиридином и ацетоном	6,0	1,7×10 <sup>6</sup>	4,8×10 <sup>6</sup>	9,8×10 <sup>6</sup>
НК, отмытый ДМФА и ацетоном	5,9	1,1×10 <sup>6</sup>	4,2×10 <sup>6</sup>	8,9×10 <sup>6</sup>
НК, отмытый ацетонитрилом	7,1	1,5×10 <sup>6</sup>	7,4×10 <sup>6</sup>	5,1×10 <sup>6</sup>
НК, отмытый водой и ацетоном	6,1	1,4×10 <sup>6</sup>	4,5×10 <sup>6</sup>	9,2×10 <sup>6</sup>

Таблица 2. Молекулярные характеристики образцов НК, полученные методом фракционирования нано- и микрочастиц в потоке в термическом поле

Образец	M <sub>n</sub> , дальтонов	M <sub>w</sub> , дальтонов	M <sub>z</sub> , дальтонов
Исходный НК	8,6 × 10 <sup>5</sup>	5,7 × 10 <sup>6</sup>	3,4 × 10 <sup>7</sup>
НК, отмытый ДМФА и ацетоном	4,4 × 10 <sup>5</sup>	3,5 × 10 <sup>6</sup>	1,7 × 10 <sup>8</sup>
НК, отмытый ацетонитрилом	7,3 × 10 <sup>5</sup>	2,2 × 10 <sup>7</sup>	2,8 × 10 <sup>8</sup>
НК, отмытый водой и ацетоном.	6,9 × 10 <sup>5</sup>	4,7 × 10 <sup>6</sup>	6,3 × 10 <sup>7</sup>

Где M<sub>n</sub> — среднечисленная, M<sub>w</sub> — средневесовая, M<sub>z</sub> — связанная молекулярная масса полимера.

Молекулярно-массовые параметры образцов исходного НК, и образцов, подвергнутых различным вариантам экстракционной депротенизации, были определены методом гель-проникающей хроматографии, а также методом фракционирования нано- и микрочастиц в потоке в термическом поле. Гель-хроматограммы образцов НК приведены на рисунке 1.

Анализируя параметры приведенных хроматограмм, можно сделать вывод о том, что с белковыми фрагментами в НК связана, прежде всего, наиболее высокомолекулярная фракция. Об этом говорят значения пиковой массы для наиболее высокомолекулярной фракции, существенно уменьшающиеся от исходного НК к НК, экстрагированному низкомолекулярными органическими веществами (ДМФА, пиридин).

Следует отметить, что метод жидкостной гель-проникающей хроматографии позволяет определить молекулярную массу только растворимой фракции полимера, поэтому, неизбежно некоторое занижение значений определяемых параметров, тем более значительное, чем выше степень «сшивки» молекул полимера за счет водородных связей.

В качестве дополнительного метода контроля, в котором отсутствует указанная нами систематическая ошибка, связанная с неполным растворением образца, нами был применен метод фракционирования нано- и микрочастиц в потоке в термическом поле (Thermal field-flow fractionation). Графический вид молекулярно-массового распределения, полученного данным методом, для образцов исходного НК и образцов НК, депротенизированных различными низкомолекулярными веществами,

приведены на рисунках 2 и 3, массовые параметры, сведены в таблицу 2.

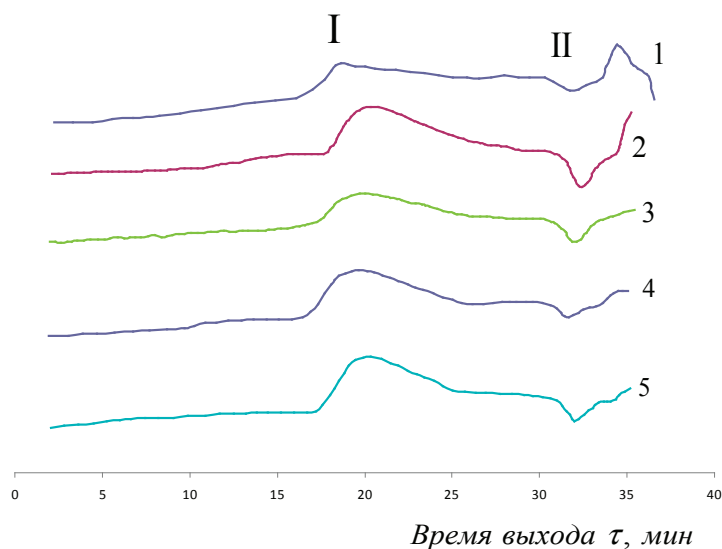
На рисунке 2 хорошо заметно, что исходный образец натурального каучука (кривая 1) имеет характерный двухпиковый профиль молекулярно-массового распределения, причем пик II, отвечающий более высокой молекулярной массе, по-видимому, принадлежит гель-фракции, нерастворимой в углеводородных растворителях, и потому, недоступной для изучения традиционными методами, такими, как жидкостная хроматография. Причем заметно, что после обработки образца НК ацетонитрилом, происходит не столько уменьшение площади этого пика, сколько его смещение в сторону увеличения молекулярных масс (кривая 3).

Установленный факт говорит о том, что такое вещество, как ацетонитрил, несмотря на свою достаточно высокую полярность, является плохим растворителем для протеиносодержащей фракции макромолекул НК, так как вызывает не разрушение, а напротив, дальнейшее увеличение массы и размеров надмолекулярных ассоциатов.

Переходя к анализу характеристик образцов НК, подвергнутых депротенизации с использованием воды и ацетона (кривая 2), легко видеть существенное уменьшение площади пика II, принадлежащего надмолекулярным ассоциатам. Это говорит о том, что они в значительной степени претерпевают разрушение, что хорошо соотносится с данными по содержанию нерастворимой фракции в образцах НК (таблица 1).

Как можно заметить из рисунка 2, кривые 4 и 5, соответствующие образцам, депротенизированным пири-





- 1 — исходный образец НК ( $M_p I = 0,782 \times 10^6$  дальтонов);
- 2 — НК, подвергнутый экстракции водой, затем ацетоном ( $M_p I = 0,513 \times 10^6$  дальтонов);
- 3 — НК, подвергнутый экстракции ацетонитрилом ( $M_p I = 0,568 \times 10^6$  дальтонов);
- 4 — НК, подвергнутый экстракции пиридином, затем ацетоном ( $M_p I = 0,433 \times 10^6$  дальтонов);
- 5 — НК, подвергнутый экстракции ДМФА, затем ацетоном ( $M_p I = 0,438 \times 10^6$  дальтонов).

Рис. 1. Гель-проникающие хроматограммы различных образцов НК

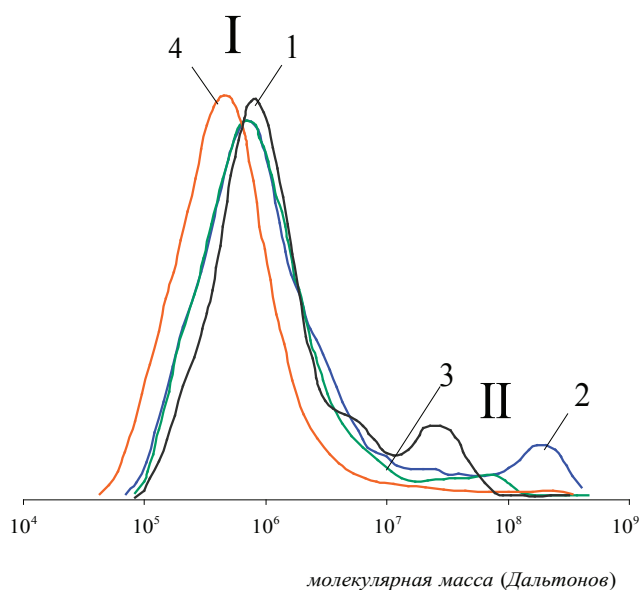


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение в образце исходного НК, определенное методом фракционирования частиц в потоке в термическом поле

- 1 — молекулярно-массовое распределение в исходном НК;
- 2 — то же, образца НК, подвергнутого экстракции ацетонитрилом;
- 3 — то же, образца НК, подвергнутого последовательно экстракции водой, затем ацетоном;
- 4 — молекулярно-массовое распределение в образце НК после экстракции ДМФА, затем ацетоном.

дином, затем ацетоном и диметилформамидом и ацетоном, соответственно, демонстрируют практически полное отсутствие пика II, что говорит о фактически полном раз-

рушении, по крайней мере, наиболее крупных молекулярных ассоциатов, что, опять-таки, хорошо согласуется с данными таблицы 1.

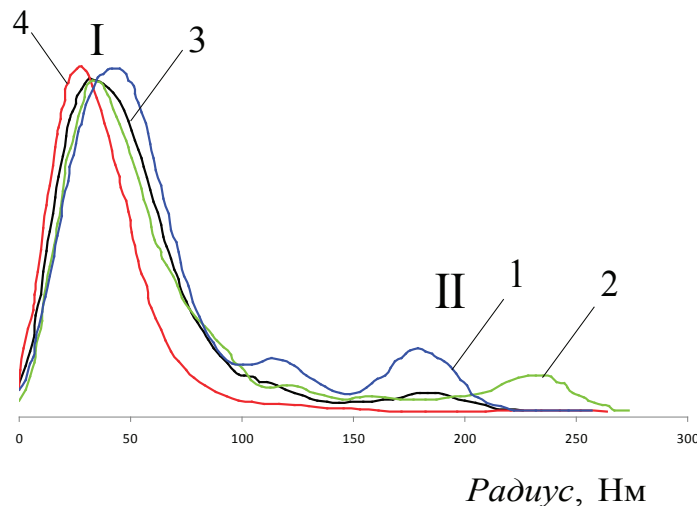


Рис. 3. Размерное распределение линейных размеров молекулярных клубков

1 — исходный НК; 2 — НК после экстракции ацетонитрилом; 3 НК — после экстракции водой, затем ацетоном; 4 — после экстракции ДМФА, затем ацетоном.

Аналогичные зависимости имеют место и в отношении линейных размеров частиц НК (рисунок 3).

Полагаем, что интерпретировать наблюдаемый эффект можно следующим образом. Вообще, наличие нерастворимой гель-фракции в составе полимера, как правило, говорит о наличии поперечной сшивки между цепями, приведшей к образованию надмолекулярной сетки. Однако, если такого рода структура образуется за счет обычных ковалентных  $\sigma$ -связей (например, при вулканизации резины), то разрушить её в столь мягких условиях, как кипячение с растворителем не представляется возможным.

В жестких условиях деструкции должны подвергаться не только поперечные сшивки между различными макромолекулами, но и сами макромолекулами, в результате чего изучаемый образец должен вообще перестать быть эластомером, превратившись в смесь смолоподобных веществ. В нашем же случае наблюдается совершенно другое: полное сохранения образцом свойств эластомера при существенном уменьшении числа «сшитых» макромолекул, составляющих нерастворимую гель-фракцию. По нашему убеждению, единственным механизмом, способным обеспечить возникновение такого рода «мягкой» сшивки является водородная связь между группами  $>NH$  и  $>C=O$ , принадлежащим разным макромолекулам. Выше уже говорилось, что фактически НК можно рассматривать, как блок-сополимер полиизопрена и растительного протеина. Понятно, что полярные протеиновые и малополярные углеводородные фрагменты макромолекул являются термодинамически несовместимыми [1], в результате чего возникают области, обогащенные протеином, состоящие как из белковых фрагментов более длинных макромолекул, так и из низкомолекулярного растительного протеина, хаотически распределенные в цис-полиизопреновой дисперсионной среде. Размеры таких областей, предположительно, могут составлять десятки, а возможно и сотни Нм. Именно в таких

областях, согласно предлагаемой модели, реализуется значительное число водородных связей  $>NH \cdots O=C<$  между белковыми фрагментами, принадлежащими разным макромолекулам. Поскольку прочность водородной связи в среднем в 10 раз уступает прочности ковалентной связи «углерод-углерод», то разрушение описанной надмолекулярной системы должно происходить при весьма мягких воздействиях, например, при экстракции низкомолекулярным веществом, являющимся хорошим растворителем для протеина, и не растворителем для полиизопрена.

Из всех применявшихся нами низкомолекулярных веществ наилучшим растворителем для белка, теоретически, должен являться ДМФА, так как его молекула подобна амидному фрагменту белковой цепи, и является, по существу, её низкомолекулярным аналогом. Таким образом, из полученных нами зависимостей видно, что данное предположение полностью подтвердилось, а именно, обработка НК ДМФА приводит к наиболее полному разрушению гель-фракции.

Согласно предлагаемой нами модели, при длительном контакте с кипящим низкомолекулярным веществом, способным растворять белок, происходит разрушение вышеописанной структуры и частичное вымывание белковой фракции, обогащенной азотом. Сопоставление данных по содержанию азота в исходном НК и отмытом водой (метод Кьельдаля) также подтверждает данную модель. Таим образом, нами выявлено, что массовое содержание азота в исходном образце НК составило — 2,46%, в образце, подвергнутом экстракции водой и ацетоном — 2,23%.

## Выводы

1. Разработан эффективный метод получения особо чистого натурального каучука, свободного от аллергеногенных компонентов.

2. Косвенными методами подтверждено существование в природном НК сложной надмолекулярной структуры, формирование которой, по-видимому, реализуется за счет образования водородных связей.

Литература:

1. Натуральный каучук: В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ./Под ред. А. Робертса. — М.: Мир, 1990—656 с.
2. Эвальд Фонроберт. Методы исследования в области естественного каучука. /Пер. с англ. Под ред. Ф. Адлер, А. Р. Кигель. — М.: Объединение научно-технических издательств, 1932. — 132 с.
3. Хаузер Е. Коллоидная химия каучука /Пер. с англ. Под ред. Е. Кузиной и Б. Догадкина. — М.: Объединение научно-технических издательств, 1932. — 132 с.
4. Дмитриева И. П. Диссертация на соискание уч. степени кандидата химических наук на тему «Разработка методов очистки натурального каучука от некаучуковых составляющих и изучение свойств депротенизированных каучуков». — ВНИИСК им. акад. С. В. Лебедева, Ленинград, 1986. — 126 С.
5. Аналитическая химия белков. / Под ред. Ореховича В. Н. М.: МИР. — 1963. — 392 с.
6. Практическая химия белка / Под ред. Дарбре А. М. М.: Мир, 1989. — 623 с.
7. Бызов В. В. Природный каучук. — Л.: Госхимтехиздат, 1932. — 100 с.
8. Полимерные смеси // Под редакцией Д. Пола и С. Ньюмена. Пер. с англ. Ю. К. Годовского и В. С. Папкина, Москва: Мир, 1981. — 549 с.

## Усовершенствование технологических стадий производства термопластичных акрилатных каучуков на опытном заводе ФГУП «НИИСК»

Мишунин Сергей Владимирович, аспирант, научный сотрудник  
 Береснев Вадим Николаевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник  
 Корнеева Светлана Алексеевна, аспирант, научный сотрудник  
 «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), (г. Санкт-Петербург)

*Представлены и обсуждены результаты научных исследований, направленных на отработку технологии стадия отмывки, в частности, режимов выделения акрилатных каучуков с целью снижения содержания эмульгатора в коагулюме и перспективой возвращения серума и отделенного эмульгатора в технологический цикл.*

Выявленный повышенный интерес к термопластичным акрилатным каучукам (ТАК) поставил ряд задач по решению проблем, связанных с их производством. Противоречия между потребностью отечественных отраслей промышленности в ТАК и отсутствием их производства в России, а также противоречия между проблемами производства эмульсионных каучуков и отсутствием оптимальных способов их решения легли в основу разработки усовершенствованной технологии для восстановления и оптимизации выпуска уникальных акрилатных каучуков методом эмульсионной полимеризации.

Основные задачи, связанные с усовершенствованием и оптимизацией технологии получения ТАК и их решение — следующие.

1. Разработка рецептуры полимеризации с уточнением режимов для достижения предельной конверсии мономеров ( $\geq 98\%$  масс.) для каждой марки каучука.

2. Оработка условий отгонки остаточных мономеров (без ухудшения качества каучуков и нарушения коллоидной устойчивости латексов) с целью снижения их пре-

дельного содержания в отогнанном латексе (до 0,02% масс.).

3. Оработка режимов выделения с целью снижения содержания эмульгатора в коагулюме и перспективой возвращения серума и отделенного эмульгатора в цикл.

4. Совершенствование стадия отмывки в связи с минимизацией ручного труда, с требованиями санитарных норм, с повышением технологичности процесса, а так же с учетом требований рационального водопользования.

5. Разработка системы локальной очистки сточных вод, образующихся на стадиях выделения и отмывки ТАК.

Основным принципом в разработке усовершенствованной технологии является оптимизация производства ТАК. Оптимизация (от *лат. optimus* — наилучший) — нахождение наилучшего из возможных варианта решения задачи при заданных требованиях (например, за минимальный промежуток времени, с наибольшим экономическим эффектом, с максимальной точностью); приведение системы к состоянию наибольшей эффективности.

В процессе создания линии выпуска акрилатных каучуков был решен ряд научных и технологических задач, но особого внимания требовало усовершенствование стадии выделения и отмывки.

Исследование процесса коагуляции показало разделение серума на две части — верхнего маслянистого слоя эмульгатора, собирающегося в течение некоторого времени на поверхности водной фазы. Явление «высаливания» в процессе выделения акрилатных каучуков носит специфический характер, обусловленный мгновенной комоной коагуляцией при оптимально подобранных условиях.

Эффект «высаливания» возможен при полном подавлении ионизации сульфогрупп эмульгатора при концентрациях электролита в водной фазе выше пороговых значений и разрушении защитного гидратационного слоя латексных частиц при температуре выше пороговой. Ликвидация защитного барьера приводила к критическому состоянию как эмульгатора, стабилизирующего латексные частицы, так и латексной системы в целом. В ходе работ были подобраны условия коагуляции, резко дестабилизирующие каучуковую фазу системы, приводящие к комоной коагуляции под влиянием вандерваальсового взаимодействия частиц полимерной фазы, что вызывало выделение ПАВ в отдельную фазу, отторгнутую каучуком. Применение экспериментальных данных в практике опытного производства ТАК привело к снижению содержания эмульгатора в коагулюме на ~30%, и позволило сократить время отмывки и объём промывных вод.

Необходимость минимизации ручного труда и обеспечения необходимого уровня отмывки полимера от электролита и эмульгаторов с учётом рационального водо-

пользования поставила задачу разработки форсуночного аппарата для отмывки ТАК совместно с Тамбовским Государственным Техническим Университетом.

Существующие в настоящее время способы удаления водорастворимых примесей (ВРП — электролиты, эмульгаторы) из термопластичных каучуков после стадии коагуляции основаны на том, что к массе каучука подводится механическая энергия, обеспечивающая развитие поверхности массообмена, а поток воды, исполняет роль подвижной фазы растворяющей и транспортирующей примеси от зоны массообмена. Однако в данном случае данный способ не применим, поскольку каучуки входят в состав клеевых композиций и проявляют большую адгезионную способность к поверхностям различной природы, и налипают на рабочие поверхности элементов промывных машин.

Учитывая вышесказанные требования, был предложен промывной аппарат, принципиальная схема изображена на рисунке 1.

На днище подложки (цилиндрическая плоскодонная обечайка), плакированного фторопластом, помещался слой коагулюма ТАК (1) толщиной 30÷35 мм и вода (дистиллят), покрывающая слой каучука. Для достижения жидкотекучего состояния коагулюма (динамическая вязкость расплава  $\leq 7000 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) производился нагрев коагулюма до температуры 70°C с целью размягчения полимера. При требуемом жидкотекучем состоянии коагулюма начинается его обработка струями воды с высокой энергией. Формирование струй осуществляется в форсунках (2) установленных на коллекторе (3). Подача воды осуществляется насосом (4) ( $T = 60^\circ\text{C}$ ), создающим давление струи, выходящей из форсунок, с диаметром сопла 1,6 мм,

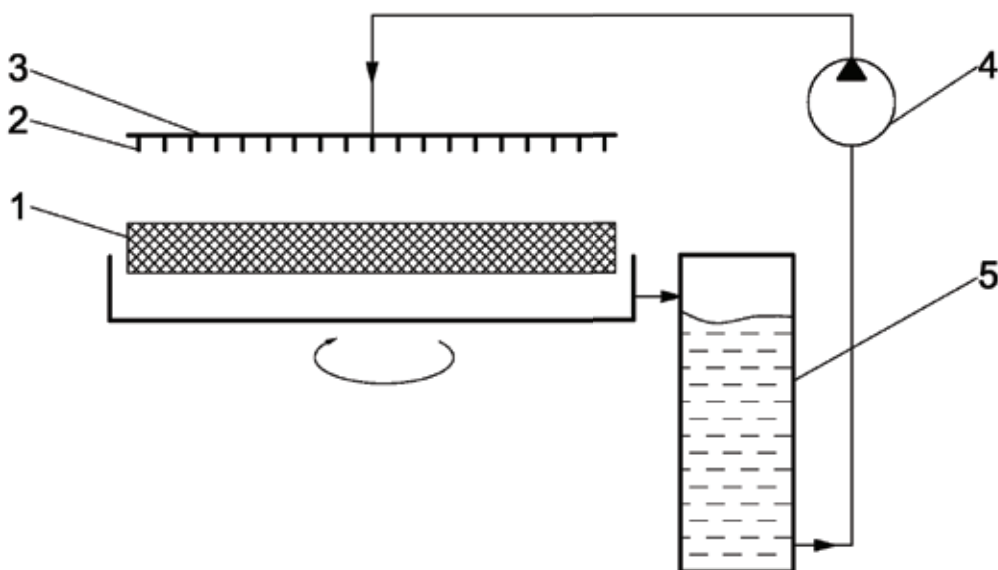


Рис. 1. Принципиальная схема промывного аппарата

расположенных на коллекторе с регулируемой высотой над слоем каучука. При контакте с каучуком струи деформируются и прорезают слой с открытием новых поверхностей массообмена. После контакта с каучуком промывная вода, при необходимости проходит очистку от частиц каучука и подается в емкость-накопитель (5) которая соединена с линией всасывания насоса. Таким образом, можно достигнуть равновесных концентраций в каучуке и промывочной воде, что обеспечивает полное технологическое использование ресурса воды. При достижении в воде равновесных концентраций вымываемых веществ она направляется на химическую очистку, а емкость-накопитель заполняется чистой водой. Высокая энергия струи промывочной воды позволяет достигнуть высоких коэффициентов массоотдачи и сократить время отмытки каучука. Для повышения степени отмытки и уменьшения количества форсунок обечайка со слоем каучука, за счёт медленного кругового движения, перемещается относительно неподвижного коллектора с форсунками со скоростью до 0,5 об/мин. Время процесса отмытки определялось по

показателю электропроводности промывных вод. Контроль качества отмытки полимера проводился по определению содержания в каучуке (в высушенной пробе) алкилсульфоната натрия и хлористого натрия по методикам, заложенным в ТУ.

В ходе макетных испытаний были выявлены основные параметры, влияющие на качество удаления ВРП: скорость вращения подложки с каучуком; скорость струй промывочной воды; высота установки сопел над слоем каучука.

1. Частота вращения.

При значении частоты вращения 1,00 об/мин слой каучука не прорезается до дна и для полной отмытки требуется многократный проход струй над слоем. В случае частоты вращения 0,25 об/мин наблюдается обратный эффект когда слой каучука уже прорезан до дна подложки и струи воды работают «в холостую» не развивая новых поверхностей, а только перемешивают промывочную воду. Оптимальной была выбрана частота вращения 0,5 об/мин, что видно из данных по росту электропроводности в таблице 1.

Таблица 1. Изменение содержания ПАВ в каучуке в зависимости от частоты вращения подложки с каучуком

Частота вращения, мин <sup>-1</sup>	0,25		0,50		1,00	
	30	45	30	45	30	45
Время, мин						
Содержание ПАВ в каучуке,% масс.	0,34	0,28	0,24	0,2 0,16 0,13	0,5	0,45 0,36 0,33
Среднее содержание ПАВ в каучуке,% масс.	0,34	0,28	0,24	0,16	0,5	0,38

2. Скорость струй.

Известно, что электролит (хлорид натрия) удаляется из массы каучука эффективнее, чем ПАВ (алкилсульфонат натрия), поэтому при проведении исследования процесса удаления ВРП в зависимости от скорости струй оценивалось только содержание ПАВ в каучуке. В таблице 2 пред-

ставлены данные по остаточному содержанию ПАВ в каучуке после 45 мин отмытки в зависимости от скорости струй, вступающих в контакт со слоем. Как видно, повышение скорости струи благотворно сказывается на повышении эффективности извлечения ПАВ и ограничивается только техническими средствами.

Таблица 2. Изменение содержания ПАВ в каучуке в зависимости от скорости струй

Скорость струй, м/с	28	36,5	44	
Время, мин	45	45	45	60
Среднее содержание ПАВ в каучуке,% масс.	0,67	0,56	0,34	0,25

3. Высота сопел.

Исследование влияния высоты установки сопел над слоем каучука в процессе удаления ВРП проводилось при использовании 50 литров промывной воды и средней скорости струй 44 м/с. Время отмытки 45 мин. Масса отмытого каучука 850 гр.

Измерения проводились в двух предельных положениях коллектора (20 и 100 мм над слоем каучука) определяющихся конструкцией макета аппарата отмытки

каучука. Изменение содержания ПАВ в каучуке, в зависимости от высоты установки сопел над слоем каучука, представлено в таблице 3.

Как видно разница в значениях остаточной концентрации ПАВ в каучуке при разных значениях высоты установки сопел не значительна, однако большее значение высоты наиболее благоприятно по причинам технологичности, т.к. уменьшается возможность поднятия слоя каучука выше сопел их засорение.

Таблица 3. Изменение содержания ПАВ в каучуке в зависимости от высоты установки сопел

Высота установки сопел над слоем каучука, мм	20			100		
	15	30	45	15	30	45
Время, мин						
Содержание ПАВ в каучуке, % масс.	0,46	0,37 0,43	0,31 0,24	0,44	0,42 0,34	0,38 0,23
Среднее содержание ПАВ в каучуке, % масс.	0,46	0,4	0,28	0,44	0,38	0,33

Выявленные технологические параметры проведения процесса отмытки каучуков справедливы для всего марочного ассортимента термопластичных акрилатных каучуков. Визуальное наблюдение за процессом удаления ВРП позволило установить его механизм, заключающийся в том, что в процессе разрезания слоя

каучука струями высокой энергии проходит серия микровзрывов значительно увеличивающих поверхность массообмена и общий объем обработки материала одним соплом. Схематично иллюстрация механизма отмытки каучука струями высокой энергии представлена на рисунке 2.

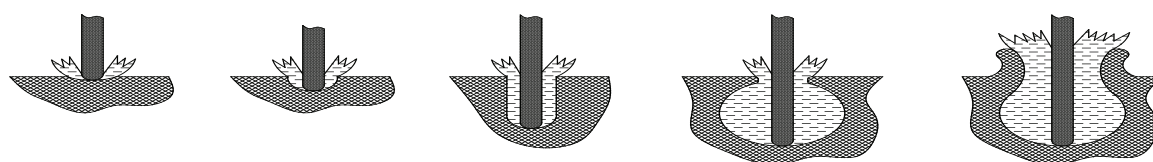


Рис. 2. Механизм удаления ВРП из каучуков струями большой энергии

В начальный момент контакта струи с поверхностью слоя каучука образуется углубление, которое по мере взаимодействия расширяется вниз. При достижении критической глубины вследствие напора потока воды потерявшей свою энергию канал начинает расширяться в стороны, до момента пока избыток воды не прорывается на поверхность в процессе микровзрыва.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно с уверенностью констатировать следующее.

1. Проведенные исследования показали эффективность предложенного способа удаления ВРП из термопластичных акрилатных каучуков до требований, заложенных в ТУ, и обеспечивающих применение данных каучуков в клеевых композициях для микроэлектроники, гибких фольгированных диэлектриков, авиационной промышленности и др.

2. Предложенный способ не имеет в настоящий момент аналогов, обладающих схожей эффективностью удаления водорастворимых примесей из термопластичных каучуков.

## Исследование свойств клеевых композиций на основе термопластичных акрилатных каучуков

Корнеева Светлана Алексеевна, аспирант, научный сотрудник;

Береснев Вадим Николаевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Мишунин Сергей Владимирович, аспирант, научный сотрудник

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Приведены результаты экспериментальных испытаний характеристик пленочных клеевых композиций на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной термопластичным каучуком марки СКБНК — сополимера*

эфира акриловой кислоты с функциональными мономерами, в составе прессованных фольгированных полиимидных пластин, а также результаты испытаний клеевого состава, модифицированного каучуком СКБ-НВП в пленочных клеевых соединениях на клее ВК-46.

**Ключевые слова:** термопластичные акрилатные каучуки, стабильность, модификация, полиимиды, эпоксидные смолы, фольгированные диэлектрики, клеевые композиты, испытания, характеристики, прочность при сдвиге.

Основной сферой применения термопластичных акрилатных каучуков является создание на их основе клеевых композиций различного назначения, применяемых как в составе конструкционных пленочных клеев, так и в изделиях электронной промышленности.

Термопластичные акрилатные каучуки могут выступать как в качестве основного компонента клеевой композиции, так и в качестве модифицирующего компонента, преимущественно, в клеях на основе эпоксидных или фенолоформальдегидных смол.

Акрилатные каучуки имеют высокую стабильность при хранении даже без введения антиоксидантов, что объясняется отсутствием двойных связей, как в основной полимерной цепи, так и в боковых, образуемых за счет введения функциональных сомономеров. Их применение в рецептурах клеев различного назначения обусловлено низкими значениями модуля упругости и большими обратимыми деформациями.

Одним из основных общих свойств термопластичных акрилатных каучуков является их высокая адгезия к металлическим поверхностям (медная фольга, алюминиевая фольга, сталь, титановые сплавы), а введение в клеевые составы акрилатных каучуков позволяет обеспечить высокую эластичность, наряду с высокой прочностью клеевого шва, с обеспечением длительного срока хранения клеевой композиции.

Получение каучука и создание на его основе клеевого связующего для гибких фольгированных диэлектриков включало решение задач, а именно, обеспечение следующего ряда заданных характеристик:

- высокой прочности сцепления полимерной пленки с фольгой;
- достаточной эластичности;
- высоких диэлектрических показателей;
- стабильности линейных размеров.

Создание клеевого связующего осуществлялось на основе разработанного термопластичного каучука СКБНК-5, являющегося сополимером эфира акриловой кислоты с функциональными мономерами.

Исследование свойств клеевой композиции, полученной на основе каучука СКБНК-5, и ее пригодности в производстве фольгированного полиимида проводилось совместно с АНО НТЦ «Элифом». Для испытаний была изготовлена партия фольгированного полиимида. Для изготовления образцов использовалась фольга медная толщиной 35 мкм, пленка полиимидная толщиной 40 мкм, клеевая композиция на основе каучука СКБНК-5. Технологический процесс включал стадии: приготовление клеевой композиции, нанесение клея на полиимидную пленку, сушку, резку на листы, прессование с медной фольгой.

Изготовленный таким способом фольгированный полиимид был подвергнут типовым испытаниям по методикам

Таблица 1. Результаты испытаний фольгированного полиимида с клеевой композицией

Наименование показателя	Результаты испытаний
Поверхностное электрическое сопротивление, Ом	
— в исходном состоянии	$6,1 \times 10^{14}$
— после кондиционирования и восстановления	$2,5 \times 10^{14}$
[96 ч (40 °С) 93% + (90±15) мин (18–28 °С) 73–77%; М (15–35 °С) 45–75%]	
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом×м	
— в исходном состоянии	$9,9 \times 10^{13}$
— после кондиционирования и восстановления	$3,8 \times 10^{13}$
[96 ч (40 °С) 93% + (90±15) мин (18–28 °С) 73–77%; М (15–35 °С) 45–75%]	
Прочность на отслаивание фольги, Н/3мм	4,0
— в исходном состоянии	
Стойкость к многократным перегибам, число циклов	более 600
Время устойчивости к воздействию теплового удара при температуре (260±5) °С, сек	более 60
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	3,1
— в исходном состоянии	
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,015
— в исходном состоянии	

ГОСТ 26246.0–89, результаты которых приведены в таблице 1.

Анализируя полученные результаты можно заключить, что образцы фольгированных полиимидных пластин удовлетворяют комплексу требуемых свойств, а по ряду показателей даже превышают значения заданных характеристик.

Таким образом, по результатам проведенных испытаний совместно с АНО НТЦ «Элифом» каучук СКБНК-5 был признан пригодным для применения в производстве фольгированного полиимида и гибких печатных плат на его основе.

Создание полимерэпоксидных плёночных клеев с высокими показателями прочности клеевого соединения, используемых, к примеру, в авиационной промышленности, включало задачу создания каучука, полностью растворимого в расплаве эпоксидной смолы.

Разработанный каучук СКБ-НВП, являющийся сополимером эфира акриловой кислоты с функциональными мономерами, содержит функциональные группы, реакционноспособные по отношению к соединениям с эпоксидной группой (диэпоксидам, типа терморепреактивных эпоксидных смол) и может быть предложен для усиления и эластификации известных эпоксидных клеевых композиций.

Разработка клеевых композиций на основе каучука СКБ-НВП и исследование свойств образцов этих композиций проводились нами совместно с ФГПУ «ВИАМ» и ООО НПФ «Техполиком» (г. Москва).

Каучук марки СКБ-НВП был испытан на пригодность в составе высокопрочного плёночного клея ВК-46 на образцах из алюминиевого сплава Д16АТ Ан Окс Хром.

Результаты испытаний клеевых соединений при сдвиге на плёночном клее типа ВК-46 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытаний клеевых соединений при сдвиге на плёночном клее ВК-46

Образец	Показатели прочности клеевых соединений при сдвиге, кПа, ГОСТ 14759, при температуре, °С	
	20°	80°
Испытуемый образец	335 (338–340)	275 (265–284)
Паспортные данные ВК-46	300 (290–340)	200 (190–240)

Полученные результаты испытаний позволяют сделать выводы о том, что термопластичный акрилатный каучук СКБ-НВП пригоден для применения в составе конструктивных плёночных клеев, клеевых связующих и клеевых препрегах для крепления высоконагруженных сотовых конструкций, в том числе, с пониженной горючестью.

Таким образом, результаты исследований клеевых композиций на основе термопластичных акрилатных

каучуков СКБНК-5 и СКБ-НВП подтвердили их достаточно высокие характеристики и пригодность в различных отраслях производства техники и промышленности.

В настоящее время нами продолжают исследования с целью расширения сферы применения клеевых композиций на основе термопластичных акрилатных каучуков СКБНК-5 и СКБ-НВП.

## Эластомерная композиция с повышенной адгезией на основе фторкаучука

Савина Екатерина Владимировна, аспирант

Пурцеладзе Виталий Ираклиевич, старший научный сотрудник, кандидат химических наук

Емельянов Геннадий Анатольевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией

«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

*Представлены начальные результаты по разработке и исследованию свойств ком-позиций на основе фторкаучука СКФ-26 и высокогалогенированного полиизпорена. На основании физико-механических характеристик найдены оптимальные соотношения ос-новных компонентов составов и дана предварительная оценка эксплуатационных свойств: термостойкости и набухания в галогенированных растворителях.*

### Введение

Потребность в термоагрессивостойких материалах с высокой адгезией для ответственных областей тех-

ники стимулирует исследование и создание новых улучшенных материалов, а также выявляет необходимость более подробного изучения научных аспектов материаловедения.



Весьма перспективным является использование покрытий на основе фторорганических каучуков, поскольку они обладают рядом ценных свойств, в частности, высокими химической и механической прочностью, термостойкостью, низкой паропроницаемостью, повышенной стойкостью к атмосферным воздействиям, кислороду, озону и солнечному свету; огнестойкостью [1].

Однако возможности применения подобных покрытий ограничивают недостаточно высокая адгезия и необходимость высокотемпературной вулканизации.

### Цель исследований

В связи с вышеизложенным, была предпринята попытка устранить недостатки рецептур покрытий на основе фторированных каучуков (ФК) без потери основных свойств путем введения в модификатора — высокохлорированного полиизопрена.

Таким образом, целью наших исследований является разработка термоагрессивостойких композиционных материалов с повышенной адгезией для ответственных областей техники на основе фторкаучуков и высокохлорированного полиизопрена в качестве модификатора.

### Материалы и методы исследования

В качестве основы при создании материала использовался фторкаучук СКФ-26 — сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, который широко известен как основа для создания термоагрессивостойких покрытий и герметиков.

Для улучшения адгезии композита был исследован высокохлорированный каучук (ХК) марки Pergut S40. Хлорированные каучуки отличаются высокой адгезией к тканям

и металлам и в настоящее время широко применяются для производства клеев и лаков [2]. Кроме того, галогенированные каучуки обладают превосходной устойчивостью к биокоррозии, что позволяет использовать их как компоненты систем для защиты от «обрастания» в водных средах.

Исследовались композиции с различным процентным соотношением ХК и СКФ-26. В качестве отвердителя использовался  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9).

Были проведены исследования, характеризующие физико-механические свойства композиций.

### Результаты и их обсуждение

Физико-механические испытания образцов изучаемых композиций позволили определить предел содержания ГК в композиции. Так при содержании 20–30% (масс.) галогенированного каучука прочность и эластичность пленки соотносится с аналогичными показателями для покрытий на основе фторкаучука; дальнейшее увеличение содержания ГК по отношению к СКФ-26 негативно сказывается как на прочностных показателях покрытия, так и на адгезии сдвига.

Было показано, что при содержании ГК не более 30% (масс.) по отношению к ФК, происходит увеличение адгезии покрытия к металлу более чем на 150%.

Результаты проведенных исследований по изменению прочности (P) и относительного удлинения (L) вулканизата в зависимости от насыщения смеси композицией компонентом Pergut S40 иллюстрирует рисунок 1.

Изменение адгезии к стали вулканизата в зависимости от насыщения смеси композицией компонентом Pergut S40 иллюстрирует рисунок 2.

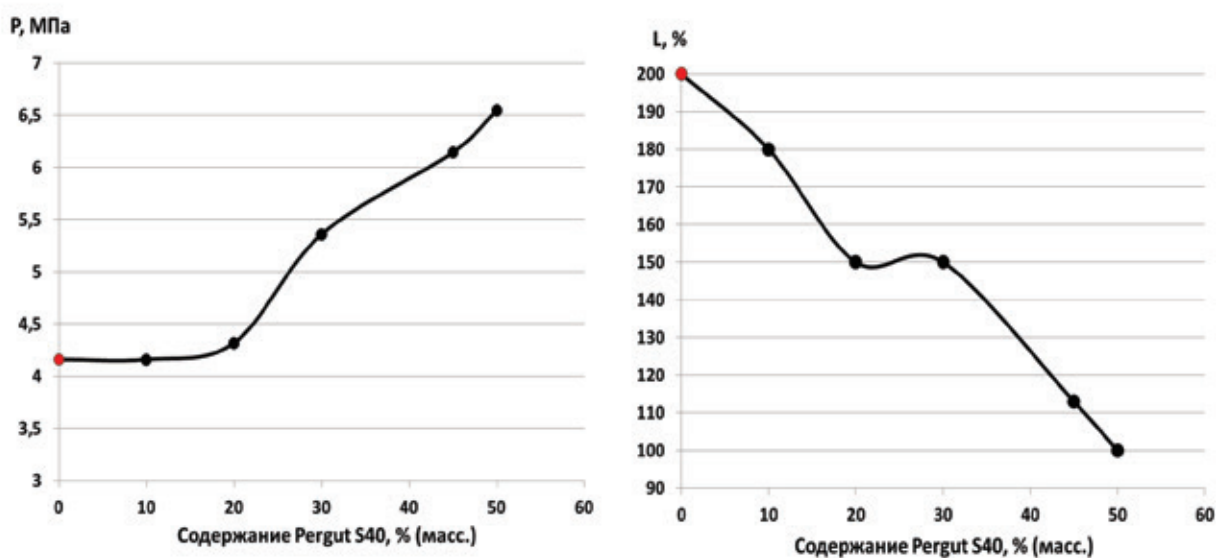


Рис. 1. Изменение прочности (P) и относительного удлинения (L) вулканизата в зависимости от насыщения смеси композицией компонентом Pergut S40

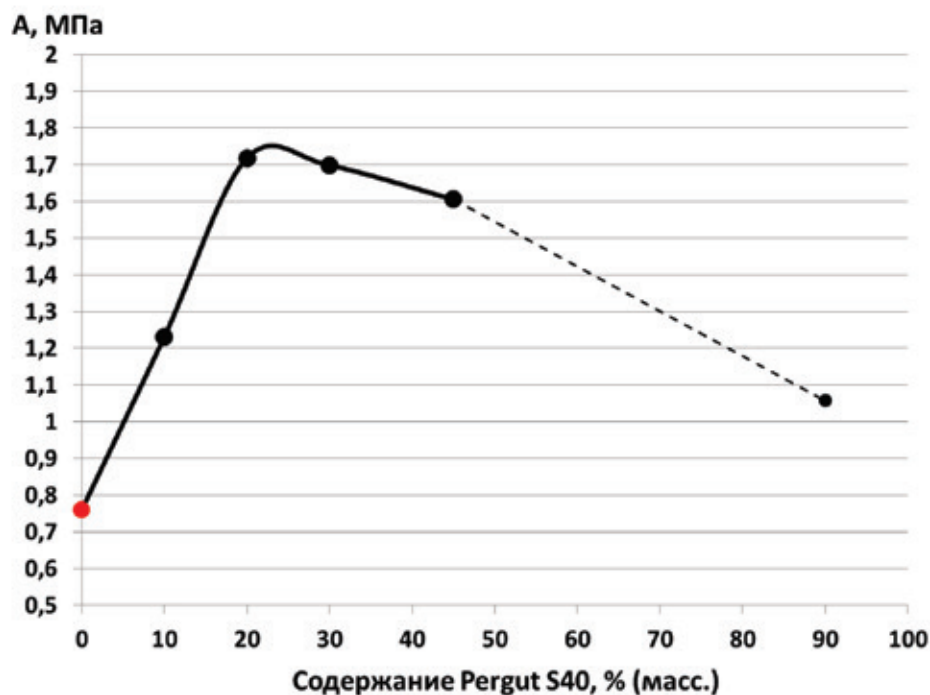


Рис. 2. Изменение адгезии к стали вулканизата в зависимости от насыщения смеси компонентом Pergut S40

Результаты испытаний конечных композиций ФК-ХК на стойкость в галогенированных растворителях также показали, что при добавлении менее 20% масс. АГМ-9 в композицию набухание образца составляет не более 2%. Это может свидетельствовать об образовании пространственно-сшитой структуры системы [3].

Результаты термогравиметрических исследований образцов представлены в таблице 1.

Испытания термостойкости показали, что присутствие в структуре «сшитого» СКФ-26 сетки ХК не оказывает влияние на термостойкость фторкаучука и полученные композиции имеют аналогичные температурные показатели разложения с исходным фторкаучуком.

Таблица 1. Результаты термогравиметрических исследований образцов

Содержание Pergut S40 в смеси, масс.ч.	Начальная температура разложения, °С	Конечная температура разложения, °С	Глубина конверсии при 500 °С, масс. %	Температура максимальной скорости разложения, °С
0	160	504	92	301 477
20	171	504	83	170 274 469
30	136	506	87	175 284 473
40	150	500	85	164 279 470
50	130	508	82	171 283 477

Таким образом, использование высокохлорированного полиизопрена в составе фторкаучуковых композиций привело к увеличению адгезионных показателей прочности композита к металлу без ухудшения его основных свойств.

Поиск и разработка эффективных составов с улучшенными характеристиками на основе фторированных каучуков и высокогалогенированного полиизопрена будут нами продолжены.

Литература:

1. Кондрашов, Э.К., Владимирский В.Н., Бейдер Э.Я. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия.— М.: Химия, 1989.— 136 с.
2. Фрейтаг, Г., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. Состав, производство, свойства и анализ. Перевод с английского.— 2-е изд.— СПб: Профессия, 2007.— с. 41.
3. Гинзбург, Л.В., Польсман Г.С. и др. Исследование механизма взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов // Высокомолекулярные соединения.— Сер. А 1972, № 8.— Том XIV.— с. 1667.

# Молодой ученый

Научный журнал  
Выходит два раза в месяц

№ 13.2 (93.2) / 2015

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

**Главный редактор:**

Ахметова Г. Д.

**Члены редакционной коллегии:**

Ахметова М. Н.  
Иванова Ю. В.  
Каленский А. В.  
Куташов В. А.  
Лактионов К. С.  
Сараева Н. М.  
Авдеюк О. А.  
Айдаров О. Т.  
Алиева Т. И.  
Ахметова В. В.  
Брезгин В. С.  
Данилов О. Е.  
Дёмин А. В.  
Дядюн К. В.  
Желнова К. В.  
Жуйкова Т. П.  
Жураев Х. О.  
Игнатова М. А.  
Коварда В. В.  
Комогорцев М. Г.  
Котляров А. В.  
Кузьмина В. М.  
Кучерявенко С. А.  
Лескова Е. В.  
Макеева И. А.  
Матроскина Т. В.  
Матусевич М. С.  
Мусаева У. А.  
Насимов М. О.  
Прончев Г. Б.  
Семахин А. М.  
Сенцов А. Э.  
Сенюшкин Н. С.  
Титова Е. И.  
Ткаченко И. Г.  
Фозилов С. Ф.  
Яхина А. С.  
Ячинова С. Н.

**Ответственные редакторы:**

Кайнова Г. А., Осянина Е. И.

**Международный редакционный совет:**

Айрян З. Г. (Армения)  
Арошидзе П. Л. (Грузия)  
Атаев З. В. (Россия)  
Бидова Б. Б. (Россия)  
Борисов В. В. (Украина)  
Велковска Г. Ц. (Болгария)  
Гайич Т. (Сербия)  
Данатаров А. (Туркменистан)  
Данилов А. М. (Россия)  
Демидов А. А. (Россия)  
Досманбетова З. Р. (Казахстан)  
Ешиев А. М. (Кыргызстан)  
Игисинов Н. С. (Казахстан)  
Кадыров К. Б. (Узбекистан)  
Кайгородов И. Б. (Бразилия)  
Каленский А. В. (Россия)  
Козырева О. А. (Россия)  
Колпак Е. П. (Россия)  
Куташов В. А. (Россия)  
Лю Цзюань (Китай)  
Малес Л. В. (Украина)  
Нагервадзе М. А. (Грузия)  
Прокопьев Н. Я. (Россия)  
Прокофьева М. А. (Казахстан)  
Рахматуллин Р. Ю. (Россия)  
Ребезов М. Б. (Россия)  
Сорока Ю. Г. (Украина)  
Узаков Г. Н. (Узбекистан)  
Хоналиев Н. Х. (Таджикистан)  
Хоссейни А. (Иран)  
Шарипов А. К. (Казахстан)

**Художник:** Шишков Е. А.

**Верстка:** Голубцов М. В.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются.  
За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Материалы публикуются в авторской редакции.

**АДРЕС РЕДАКЦИИ:**

420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231.

E-mail: info@moluch.ru

http://www.moluch.ru/

**Учредитель и издатель:**

ООО «Издательство Молодой ученый»

ISSN 2072-0297

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, 26