



*П.А.Киртичников,
Л.А.Аверко-Антонович,
Ю.О.Аверко-Антонович*

Химия и технология синтетического каучука

Издание третье, переработанное

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Химическая технология синтетического каучука»*



**Ленинград . „ХИМИЯ”
Ленинградское отделение
1987**

Рецензенты: 1. Кафедра „Синтез полимеров“ МИТХТ им. М. В. Ломоносова (проф. д-р хим. наук И. А. Грицкова, канд. хим. наук И. А. Арутюнов).
2. Проф. д-р хим. наук С. Я. Лазарев.

УДК 678. 7 (075. 8)

**Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А.,
Аверко-Антонович Ю. О.**

Химия и технология синтетического каучука: Учебник для вузов. — 3-е изд., перераб.—Л.: Химия, 1987.—424 с., ил.

Третье издание (2-е изд. — 1975 г.) существенно переработано в соответствии с современным состоянием химии и технологии синтетических каучуков. Изложены основы физико-химии полимеров, методы их синтеза и технология получения различных типов синтетических каучуков и латексов. Рассмотрены вопросы оптимизации, управления и моделирования процессов полимеризации и выделения каучуков.

Для студентов вузов, специализирующихся в области химии и технологии синтетических каучуков.

Табл. 29. Ил. 134. Библиогр. список: 53 назв.

Учебник

Петр Анатольевич Кирпичников

Людмила Александровна Аверко-Антонович

Юрий Олегович Аверко-Антонович

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Редактор *А. Е. Пинчук*

Техн. редактор *Л. Ю. Коровенко*

Корректор *А. А. Румянцева*

ИБ № 1793

Сдано в набор 27.06.86. Подписано в печать 26.12.86. М— 34017. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 26,5. Усл. кр.-отт. 26,5. Уч.-изд. л. 27,0. Тираж 6000. Заказ № 229. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 2703

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

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

К 2803090200-101
050 (01)-87 101-87

© Издательство „Химия“, 1975 г.

© Издательство „Химия“, 1987 г., с изменениями.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Более десяти лет разделяют настоящее и предыдущее издания. За этот период наша страна заняла лидирующее положение в мировом производстве синтетических каучуков (как по объему, так и по качественным показателям). Сложились научные представления о механизмах формирования эластомеров заданного строения, освоены новые технологические процессы, сделаны важные шаги в плане оптимизации, моделирования и автоматизированного управления производствами.

Все эти вопросы нашли отражение в настоящей книге. Она написана в соответствии с программами дисциплин «Физика и химия высокомолекулярных соединений» и «Технология синтетического каучука», изучаемых студентами Казанского ордена Трудового Красного Знамени химико-технологического института им. С. М. Кирова, готовящего инженеров для этой ведущей отрасли химической индустрии с 1932 года.

В технологической части учебника схемы отдельных производств не описываются, поскольку конкретные вопросы быстро обновляющихся процессов рассмотрены в специальном учебном пособии (П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. Альбом технологических схем основных производств синтетического каучука. Л.: Химия, 1986.)

Авторы выражают признательность профессорам С. Я. Лазареву и И. А. Грицковой, доценту И. А. Арутюнову за глубокий анализ рукописи при рецензировании и ценные советы по ее содержанию. Книга ни в коей мере не претендует на полноту охвата накопленного в настоящее время обширного материала, и авторы с благодарностью примут все критические замечания читателей как по содержанию материала, так и по форме его изложения.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленность синтетического каучука (СК), родившаяся в нашей стране в 1932 г., в сжатые сроки выросла в одну из ведущих и наиболее прогрессивных отраслей народного хозяйства.

В приветствии Совета Министров СССР участникам Московской международной конференции по каучуку и резине (сентябрь 1984 г.) четко сформулированы задачи, стоящие перед учеными: «Современной химической науке и промышленности принадлежит ведущая роль в ускорении темпов научно-технического прогресса. Это в равной мере относится к полимерной химии и, в частности,—каучуку и резине.

Усилия ученых в исследовании и создании новых видов эластомеров, изучении механики резины и достижения в конструировании изделий из нее оказывают возрастающее влияние на развитие автомобилестроения, космической техники, сельскохозяйственного машиностроения и других отраслей промышленности».

Основными потребителями каучука являются шинная промышленность и производство различных резинотехнических изделий. Ассортимент выпускаемых в нашей стране резиновых изделий превышает 100 тыс. наименований. Для комплектации одного современного автомобиля в среднем необходимо 300—500 резиновых изделий (автомобиль КамАЗ имеет 800 комплектующих резиновых изделий). Один самолет содержит 10—12 тыс., а морское судно — до 30 тыс. резиновых изделий. Для автомобиля средней грузоподъемности около 30 % от себестоимости составляет удельная стоимость шин, а за время работы машины комплект шин меняется 5—6 раз. Отсюда становится понятным, какое внимание сегодня следует уделять повышению качества и работоспособности резиновых изделий.

Эта проблема в основном решается путем улучшения свойств СК. В зависимости от областей использования к каучуку и конструкционным материалам на его основе предъявляются самые различные требования. Резиновые изделия, работающие в космической, атомной, вакуумной, радиоэлектронной, авиационной технике, должны сохранять работоспособность при действии излучений высокой энергии, в глубоком вакууме, в агрессивных средах, в интервале температур от -150 до $+600$ °С, при давлениях порядка 50 МПа.

Благодаря фундаментальным работам отечественных ученых и инженеров стал реальностью целенаправленный промышленный синтез эластомеров. Решающую роль в развитии производств стереорегулярных каучуков сыграли основополагающие исследования, выполненные под руководством акад. Долгоплоска. Характеризуя эти работы, академики Кочетков и Эмануэль писали («Правда», 31.03.84): «...каждое мономерное звено, входящее в

цепь полимера, может иметь различное строение, а свойства материала зависят главным образом от элементарных звеньев, определяющих «архитектуру» всей полимерной молекулы. Например, если бутадиеновое звено имеет один тип пространственного расположения атомов углерода и водорода, то полимер представляет собой кристаллическое волокно с температурой плавления $+130^{\circ}\text{C}$. При другом их расположении образуется каучук, сохраняющий эластичность до температуры -108°C . Третий вариант структуры звеньев приводит к каучукам и резинам, которые становятся хрупкими уже при температуре около нуля». Управление микроструктурой полимеров основано на использовании стереоселективных каталитических систем, эффективных только при высокой культуре производства (чистота применяемых веществ, точность их дозировки, непрерывный контроль и безынерционное регулирование параметров процесса и т. д.).

По объемам мирового потребления синтетические каучуки давно превосходили натуральный (НК), на долю которого в настоящее время приходится около 30 %:

	1980 г.	1990 г. (прогноз)
Общее потребление каучуков, млн. т	15,5	19,0
Доля натурального каучука, %	31	28

Промышленное производство СК было начато в нашей стране в 1932 г., шесть лет спустя — в Германии, а в 1942 г. — в США. За пятьдесят лет развития промышленность СК стала крупной отраслью нефтехимии и нефтепереработки. К 1982 г. все социалистические страны, 15 капиталистических и 7 развивающихся стран имели собственные предприятия, выпускающие синтетический каучук.

Известно более 250 видов и промышленных марок каучуков и латексов, и их принято делить на две большие группы: каучуки общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения, как правило, имеют углеводородную структуру (так же, как и натуральный каучук) и используются для производства шин, различных резинотехнических и других изделий, для которых не требуется масло- и бензостойкость, стойкость к агрессивным средам, к воздействию высоких или низких температур и другие специальные свойства.

В СССР наиболее массовыми каучуками общего назначения являются 1,4-*цис*-изопреновый и 1,4-*цис*-бутадиеновый, доля которых в общем выпуске СК приближается к 60 %. По химическому строению и свойствам эти синтетические каучуки близки к натуральному, и их освоение резиновой промышленностью позволило значительно сократить импорт НК, доля которого в общем объеме потребляемых в нашей стране каучуков не превышает 7 %. Около 30 % продукции отечественной промышленности СК составляют бутадиен-стирольные сополимеры, до сих пор являющиеся

Таблица 1

**Производственные мощности по основным типам СК
в капиталистических странах (конец 1985 г.)**

Тип каучука	тыс. т *	%
Бутадиен-стирольный	5171	58,6
Бутадиеновый	1374	15,6
Бутилкаучук	586	6,7
Этилен-пропиленовый	540	6,1
Хлоропреновый	431	4,9
Бутадиен-нитрильный	420	4,8
Изопреновый	289	3,3
Итого	8811	100,0

* Годовой объем производства каучуков несколько ниже, так как производственные мощности, как правило, используются на 70—80%.

основным видом синтетических каучуков общего назначения за рубежом (табл. 1).

Такое различие в направленности развития производства СК в нашей стране и за рубежом объясняется стремлением СССР к независимости от поставок НК. К настоящему времени шинная промышленность капиталистических стран, в которой используется около 60 % всего каучука, потребляет значительные количества натурального. Так, в США его доля в шинных резинах составляет около 38 %, а в нашей стране — в 5—6 раз меньше.

Каучуки специального назначения, резины из которых по отдельным показателям существенно превосходят эластомеры общего назначения, выпускаются в значительно меньшем объеме, но в более широком ассортименте. К этой группе СК относятся: бутилкаучук, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, силоксановые, полисульфидные, уретановые, фторкаучуки и др. Производства отдельных типов каучуков специального назначения развиваются различными темпами в зависимости от потребностей народного хозяйства.

Общей тенденцией в мировом производстве СК является повышение роли *термоэластопластов* (ТЭП), главными достоинствами которых являются практически полная безотходность при переработке (а также возможность повторного использования) и исключение стадии вулканизации. За рубежом такие эластомеры выпускаются в довольно значительном количестве (так, в США в 1983 г. было произведено 204 тыс. т бутадиен-стирольных ТЭП, составляющих около половины всех ТЭП), в нашей стране освоение крупнотоннажного промышленного производства ТЭП ожидается в ближайшие годы.

В настоящее время Советский Союз занимает ведущее место в мире по производству синтетических каучуков, и развитию этой отрасли промышленности уделяется большое внимание. Согласно

«Основным направлениям экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», утвержденным XXVII съездом КПСС, производство СК к 1990 г. должно составить 2,7—2,9 млн. т.

Увеличение выпуска каучуков должно быть достигнуто за счет дальнейшего прогресса в отрасли, способного привести к существенному повышению производительности труда. Этого можно достичь освоением новых технологических процессов синтеза мономеров, имеющих более высокие технико-экономические показатели по сравнению с существующими; дальнейшим совершенствованием гомогенного и гетерогенного катализа; широким внедрением энерго- и ресурсосберегающих технологий; переводом всех производств на управление с помощью АСУТП; разработкой и внедрением новой высокопроизводительной промышленной аппаратуры; освоением лазерной техники, плазмохимических реакторов.

В ближайшие годы не предполагается поиск новых типов синтетических каучуков, основные усилия ученых и работников промышленности будут направлены на всемерное повышение качества производимых каучуков, главным образом путем совершенствования технологии и освоения методов направленной модификации полимеров.

Одной из основных задач современности в условиях всеобщего энергетического кризиса и снижения запасов нефти является изыскание новых источников сырья для промышленности СК, а также регенерация каучуков из отработанных материалов. Причем речь идет не просто об утилизации отходов или брака, а о полноценной замене части нового каучука регенератом.

В предстоящие годы получат развитие новые выпускные формы каучука — порошкообразный, гранулированный, позволяющие снизить энергозатраты на стадии переработки эластомеров.

Получение высококачественных резин предполагает использование новых подходов к процессам формирования полимерных сеток. Получаемые в настоящее время сетчатые материалы высокодефектны, они дают возможность реализовать лишь около 20 % от теоретически возможной прочности эластомера. Повысить прочность материалов можно в результате как более широкого использования олигомеров с реакционноспособными группами, на основе которых возможно формирование полиразветвленных сеток регулярного строения, так и дальнейшего совершенствования микроструктуры каучуков.

ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Глава I

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Высокомолекулярные соединения — это вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев, связанных между собой химическими связями. Схематически такая молекула может быть представлена в виде *:



где A — повторяющееся звено; n — число звеньев, называемое *степенью полимеризации*.

Вследствие высокой молекулярной массы и значительной протяженности таких молекул их обычно называют *макромолекулами* или *полимерными цепями*.

Величина n может меняться в широких пределах, и макромолекулы, построенные из одинаковых звеньев, но различающиеся их числом, являются представителями одного гомологического ряда (*полимергомологи*). Если проследить изменения какого-либо физического свойства вещества f от величины n , то можно выделить три характерные области (рис. 1):

I — область низкомолекулярных веществ, когда рассматриваемый показатель практически пропорционален молекулярной массе ($\Delta f / \Delta n \approx \text{const}$);

III — область высокомолекулярных соединений, когда даже заметное повышение числа звеньев почти не влияет на свойства ($\Delta f / \Delta n \approx 0$);

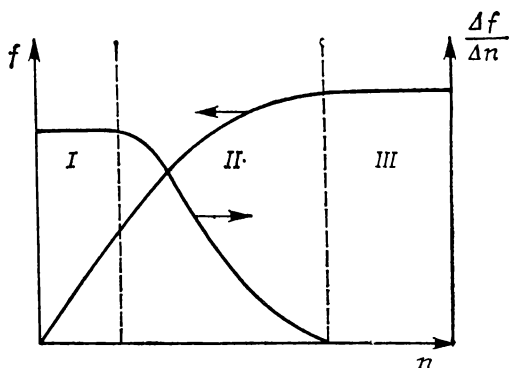
II — переходная область, когда $\Delta f / \Delta n \neq \text{const}$ и происходит постепенное уменьшение влияния молекулярной массы на свойство.

Полимергомологи переходной области получили название *олигомеров*, они не проявляют еще всех свойств, характерных для полимеров, но уже не могут быть разделены на индивидуальные соединения, подобно низкомолекулярным веществам. Хотя количественное накопление числа звеньев в цепи приводит к качественному изменению свойств материала, переходы низкомолекулярное вещество — олигомер — полимер являются довольно размытыми. Верхний предел молекулярных масс олигомеров существенно зави-

* Здесь и далее волнистой линией обозначается участок молекулы полимера неопределенной длины.

Рис. 1. Схема влияния длины цепи на свойства вещества:

I — низкомолекулярные вещества; *II* — олигомеры; *III* — высокомолекулярные соединения.



сит от их химической природы, составляя около $5 \cdot 10^3$ для неполярных и достигая $15 \cdot 10^3$ для полярных полимергомологов.

1.1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ИЗОМЕРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Термопластичные полимеры (в том числе и каучуки), способные растворяться в близких по природе жидкостях, а при повышении температуры приобретать текучесть, состоят из линейных или разветвленных макромолекул, химически друг с другом не связанных. Для разветвленных молекул характерно наличие некоторого числа боковых ответвлений, отходящих от основной полимерной цепи; их количество, длина, порядок расположения сильно зависят от способа получения полимера и могут варьироваться в широких пределах.

Сшитые, или пространственные полимеры (полимерные сетки) характеризуются наличием определенного числа химических связей между полимерными цепями, вследствие чего уже не способны растворяться ни в каких растворителях, переходить в текучее состояние при нагревании и т. д. Свойства таких материалов в значительной мере зависят не только от химической природы макромолекул, но и от строения полимерной сетки.

Наконец, макромолекулы могут иметь форму замкнутых циклов. Такие макроциклы чаще всего присутствуют в материале в сравнительно небольшом количестве как макромолекулы аномального строения, но могут быть получены полимеры и олигомеры, полностью имеющие циклическую природу.

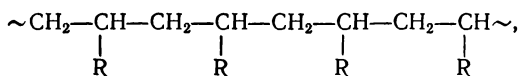
По степени однородности строения макромолекул Коршак предложил различать полимеры *однозвенные*, цепи которых состоят из однотипных звеньев, и *разнозвенные*, содержащие в цепи звенья различного строения. Строго говоря, даже гомополимеры, получаемые полимеризацией одного мономера и обычно представляемые формулой $(-A-)_n$, не являются однозвенными, так как в них всегда имеются какие-то звенья аномального строения (например, концевые группы). Сополимеры, полученные на основе более чем одного мономера, всегда являются полимерами разнозвенными.

Сополимеры могут отличаться по характеру чередования звеньев в полимерной цепи. Если звенья различной химической природы чередуются беспорядочно, сополимеры называют *статистическими*. К ним относится большинство сополимерных каучуков: бутадиен-стирольный (α -метилстирольный), бутадиен-нитрильный, этилен-пропиленовый и др. Существует несколько видов сополимеров с упорядоченной последовательностью звеньев. Довольно редким случаем является строгое чередование звеньев в полимерной цепи, такой сополимер называют *чередующимся* (или *альтернатным*). В макромолекулах *блоксополимеров* можно выделить участки (блоки), построенные из звеньев какого-либо одного типа, причем число блоков и их размеры могут существенно различаться. Сополимеры, у которых основные цепи макромолекул состоят только из звеньев какого-либо одного типа, а боковые ответвления имеют другую химическую природу, называются *привитыми*.

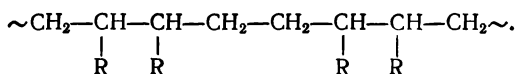
Если основная цепь макромолекулы состоит из атомов одного элемента, полимер называют *гомоцепным*. Наиболее представительной и важной группой таких полимеров являются *карбоцепные* (цепь из атомов углерода), которые по объему производства занимают доминирующее положение и среди каучуков. Если же в основной цепи макромолекулы содержатся атомы каких-либо других элементов (кислорода, азота, серы) полимер относят к *гетероцепным*. При наличии в составе макромолекул атомов кремния, фосфора, алюминия, титана или других элементов, не встречающихся в природных органических соединениях, полимеры называют *элементорганическими*.

Порядок расположения атомов в макромолекулах органических полимеров основывается на общих принципах теории строения органических соединений. Макромолекула простейшего карбоцепного полимера — полиэтилена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n — образована симметричными звеньями, поэтому порядок их соединения не влияет на химическое строение цепи (изомерия невозможна). Отдельные марки полиэтилена могут различаться по молекулярной массе, характеру молекулярно-массового распределения, разветвленности макромолекул, наличию звеньев аномального строения.

При наличии в молекуле мономера одного заместителя строение полимерной цепи уже определяется порядком соединения звеньев, которое может происходить упорядоченно (по типу «голова к хвосту» или «голова к голове») или без какой-либо закономерности:



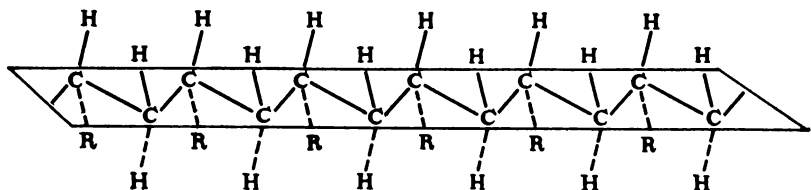
«голова к хвосту»



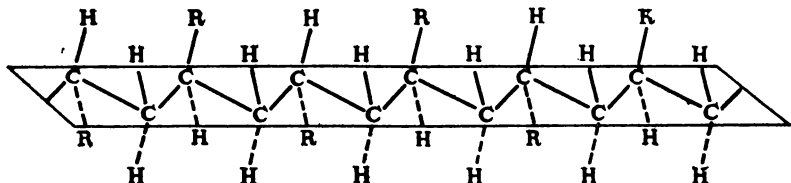
«голова к голове»

В результате полимеры одинакового химического состава имеют различное строение макромолекул, и следовательно, отличаются по свойствам.

В большинстве случаев при полимеризации образуются цепи, построенные по типу «голова к хвосту». Наличие в каждом звене асимметричного атома углерода приводит к возможности стереоизомерии в звеньях (*d*- или *l*-конфигурация) и различиям в пространственном строении макромолекул. *Стереорегулярные* полимеры могут быть двух типов. Если макромолекулы построены из звеньев какой-либо одной пространственной конфигурации, полимер называют *изотактическим*:



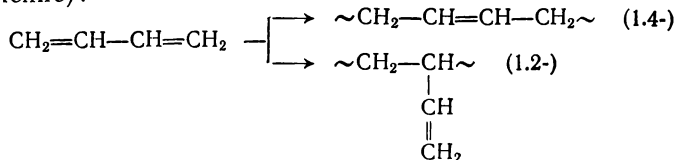
Строгое чередование звеньев *d* и *l*-конфигураций характерно для полимера *синдиотактического*:



При случайном чередовании стереоизомерных звеньев полимер называют *атактическим*.

Атактические и стереорегулярные полимеры одинакового химического состава существенно различаются по физическим свойствам. С повышением регулярности строения полимера возрастают его плотность, склонность к кристаллизации, прочностные характеристики, заметно снижается растворимость (последнее позволяет разделять высокомолекулярные стереоизомеры обычными методами фракционирования).

При полимеризации диеновых углеводородов возможно еще большее разнообразие изомерных конфигураций звеньев. Например, при полимеризации простейшего мономера этого ряда — 1,3-бутадиена могут образоваться звенья с двойной связью в основной цепи (1,4-положение) или в боковых виниловых группах (1,2-положение):



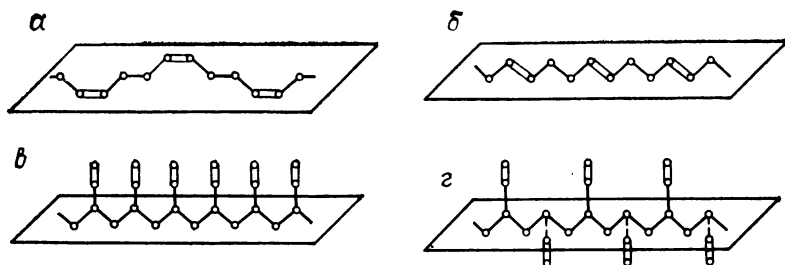
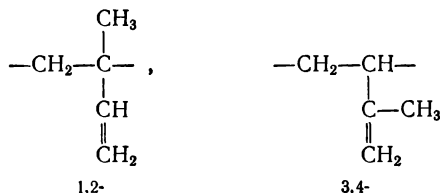


Рис. 2. Плоскостное изображение стереорегулярных полимеров бутадиена (атомы водорода не показаны):

а — 1,4-*цис*-; б — 1,4-*транс*-; в — 1,2-изотактический; г — 1,2-синдиотактический.

Поскольку звенья в 1,4-положении могут иметь *цис*- и *транс*-конфигурации, а звенья в 1,2-положении — *d*- и *l*-конфигурации, возможно образование четырех типов стереорегулярных полибутадиенов (рис. 2), а также полимеров с нерегулярным строением макромолекул.

Для полимеров изопрена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ характерно уже 6 типов изомерных конфигураций звеньев, так как молекула мономера несимметрична, и при полимеризации с участием одной двойной связи образуются различные типы звеньев:



Высокомолекулярные стереоизомеры, построенные из звеньев 1,4-*цис* или 1,4-*транс*, существенно различаются по свойствам, что связано прежде всего со склонностью их к кристаллизации. Так, слабо кристаллизующийся натуральный каучук (полиизопрен, содержащий 98—99 % 1,4-*цис*-звеньев) представляет собой мягкий эластичный материал и по комплексу свойств до сих пор является непревзойденным каучуком общего назначения. В то же время другой натуральный продукт — гуттаперча, являющийся 1,4-*транс*-полиизопреном, сильно кристаллизуется и при обычных условиях представляет собой кожеподобный неэластичный материал.

Успехи полимерной химии последних лет позволяют осуществлять в промышленных условиях целенаправленный синтез стереорегулярных полимеров с заранее заданным строением полимерной цепи и требуемым комплексом свойств. Естественно, что при синтезе каучуков на основе диеновых мономеров стремятся получить максимальное содержание 1,4-*цис*-звеньев в цепи.

1.2. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вследствие статистического характера большинства процессов образования макромолекул практически все высокомолекулярные соединения состоят из полимерных цепей с различной молекулярной массой, т. е. являются веществами *полидисперсными*, или *полимолекулярными*. Поэтому такая важная характеристика полимера как *молекулярная масса* всегда является величиной усредненной $\bar{M}$. Полимеры, обладая одинаковой средней молекулярной массой, могут существенно различаться по полидисперсности, и для количественного описания вклада макромолекул различной длины в суммарное значение $\bar{M}$ необходима вторая важнейшая характеристика — *функция молекулярно-массового распределения* (ММР). Чем сильнее различаются по молекулярной массе отдельные макромолекулы полимера, т. е. чем выше его полидисперсность, тем шире молекулярно-массовое распределение.

Кроме того, для синтетических каучуков большое влияние на технологические свойства и показатели получаемых резин оказывает наличие в полимере макромолекул, имеющих некоторое число коротких или длинных ответвлений, а также сшитых полимерных цепей (геля). В этой связи дополнительными молекулярно-массовыми характеристиками каучуков являются параметры длинно- и короткоцепочечной разветвленности, содержание и структура геля. Для реакционноспособных олигомеров, применяемых для получения сшитых полимерных материалов, важно содержание функциональных групп (средняя функциональность), а также распределение макромолекул по типам функциональности.

Существует несколько способов усреднения молекулярной массы полимеров, и в зависимости от способа усреднения различают среднечисловую $\bar{M}_n$, среднемассовую $\bar{M}_w$ и так называемую z -среднюю $\bar{M}_z$ молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса получается при усреднении по числу макромолекул каждой молекулярной массы:

$$\bar{M}_n = \frac{M_1N_1 + M_2N_2 + \dots + M_mN_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \frac{\sum M_iN_i}{\sum N_i} = \sum M_in_i,$$

где $M_1, M_2, \dots, M_m(M_i)$ — молекулярные массы полимерных цепей различной длины; $N_1, N_2, \dots, N_m(N_i)$ — число макромолекул данной молекулярной массы в образце полимера, $N_i/\sum N_i = n_i$ — числовая доля молекул i -го типа.

При усреднении по массе макромолекул каждого типа получается *среднемассовая молекулярная масса*:

$$\bar{M}_w = \frac{M_1G_1 + M_2G_2 + \dots + M_mG_m}{G_1 + G_2 + \dots + G_m} = \frac{\sum M_iG_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2N_i}{\sum M_iN_i},$$

где $G_1, G_2, \dots, G_m(G_i)$ — суммарная масса всех макромолекул данной молекулярной массы в образце полимера, $G_i = M_iN_i$.

Величины N_i в формуле удобнее заменить на числовые доли макромолекул n_i (поделив все члены сумм числителя и знамена-

теля на общее число макромолекул):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}.$$

z-Средняя молекулярная масса выражается уравнением:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i}.$$

Молекулярно-массовое распределение полимера может быть рассчитано теоретически на основе знания кинетических закономерностей его образования или определено экспериментально. В последнем случае полимер фракционируют, основываясь на изменении свойств макромолекул (прежде всего растворимости, скорости диффузии, скорости седиментации и пр.) при повышении их молекулярной массы.

Результаты анализа или эксперимента выражают в виде различных функций ММР: числовых (по числовой доле макромолекул) или массовых (по их массовой доле), интегральных или дифференциальных, дискретных (когда молекулярная масса макромолекул меняется на величины, кратные молекулярной массе звена) или непрерывных (молекулярная масса макромолекулы может принимать любые значения).

В зависимости от примененного метода фракционирования и его инструментального оформления получают либо *интегральную*, либо сразу более наглядную *дифференциальную кривую* ММР. При построении интегральных кривых ММР (например, на рис. 3) по вертикальной оси откладывается интегральная доля фракции n , представляющая собой сумму долей всех макромолекул, имеющих молекулярную массу ниже данной M . Дифференцирование этой кривой дает дифференциальную (в данном случае числовую) функцию ММР, которая для непрерывного изменения молекулярной массы обозначается как $\rho_n(M)$. Легко видеть, что $dn = \rho_n(M) dM$ представляет собой числовую долю макромолекул с молекулярными массами в интервале от M до $M + dM$.

Для полимеров достаточно высокой молекулярной массы суммирование в выражениях $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_z$ целесообразно заменить интегрированием с использованием непрерывной числовой дифференциальной функции ММР $\rho_n(M)$. Получаем:

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} M \rho_n(M) dM;$$

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} M^2 \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M \rho_n(M) dM};$$

$$\bar{M}_z = \frac{\int_0^{\infty} M^3 \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 \rho_n(M) dM}.$$

Все три вида усреднений легко свести к общему виду, так называемым q -средним молекулярным массам:

$$\bar{M}_q = \frac{\int_0^{\infty} M^q \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{q-1} \rho_n(M) dM}.$$

При $q=1$ получается величина $\bar{M}_n$, при $q=2$ — $\bar{M}_w$, при $q=3$ — $\bar{M}_z$. При известной функции распределения $\rho_n(M)$ можно рассчитать любую q -среднюю молекулярную массу полимера.

Сравнение формул для усреднения молекулярной массы показывает неодинаковое влияние числа и молекулярных масс различных по величине макромолекул на получаемые результаты. Так, при определении $\bar{M}_n$ наибольшее влияние оказывает число макромолекул в системе, вследствие чего величина $\bar{M}_n$ очень чувствительна к наличию низкомолекулярных фракций. При переходе к $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_z$ возрастает влияние M , и эти виды средних молекулярных масс чувствительны к содержанию в полимере высокомолекулярных фракций. По этим причинам значения $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_z$ совпадают только для полимера, состоящего из макромолекул одинаковой молекулярной массы (*монодисперсного*, или *мономолекулярного*), во всех остальных случаях $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$, и это различие тем сильнее, чем полидисперснее полимер. При этом высокие значения отношения $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ свидетельствуют о наличии значительного числа низкомолекулярных фракций, а большие значения $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ характерны для полимеров, содержащих много макромолекул с высокой молекулярной массой. Эти отношения широко используются для характеристики полидисперсности полимеров,

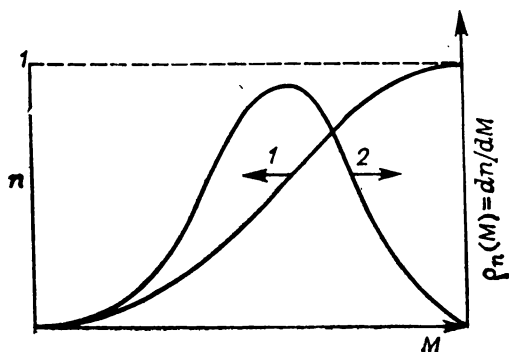


Рис. 3. Кривые интегрального (1) и дифференциального (2) числового молекулярно-массового распределения полимера.

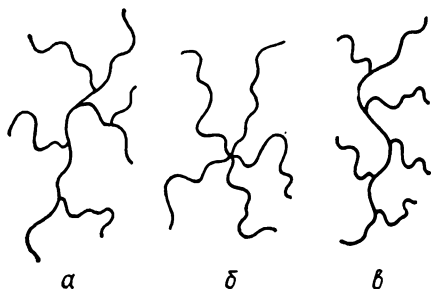


Рис. 4. Типы разветвленных макромолекул:
а — статистические; б — звездообразные;
в — гребневидные.

однако для исчерпывающей информации о полимере необходимо знать функцию его ММР.

Характер дифференциальной функции ММР зависит прежде всего от условий получения полимера. В большинстве случаев полимеры обла-

дают унимодальным распределением (один максимум на кривой), и если процесс образования полимера описывается простыми статистическими законами, обычно $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 3 : 2 : 1$ (наиболее вероятное распределение). В более сложных случаях могут образоваться полимеры с широким унимодальным, либо с би- или мультимодальным распределением.

Значение молекулярной массы и характер ММР полимера оказывают влияние на его свойства, причем наиболее заметно — на поведение полимера при течении. В меньшей мере эти молекулярные параметры (при достаточно высоких значениях $\bar{M}$) сказываются на плотности упаковки макромолекул, склонности к кристаллизации и подобных свойствах полимера, в свою очередь влияющих на его эксплуатационные характеристики.

Разветвленные макромолекулы в зависимости от характера присоединения ветвей к основной цепи можно подразделить на *статистические*, *звездообразные* и *гребневидные* (рис. 4). Звенья, соединяющие более двух цепей, называют *узлами ветвления* с соответствующей функциональностью f . Если длина ветвей мала по сравнению с основной цепью макромолекулы, разветвленность называют *короткоцепочечной*, если цепи соизмеримы по молекулярной массе — *длинноцепочечной*. Для статистически разветвленных макромолекул термином «ветвь» обозначают не только цепи, имеющие свободный конец, но и отрезки цепи между двумя соседними узлами ветвления.

Длинноцепочечная разветвленность (по сравнению с короткоцепочечной) оказывает значительно большее влияние на свойства полимера, поэтому именно ее количественная оценка представляет практический интерес. Основными количественными характеристиками разветвленности макромолекулы являются *число узлов ветвления* n_v и *плотность разветвления* ρ , связанные соотношением:

$$\rho = n_v/n,$$

где n — общее число звеньев в макромолекуле.

При известной функциональности узлов ветвления f легко рассчитать число ветвей в макромолекуле l :

$$l = (f - 1) n_v + 1 = (f - 1) \rho n + 1.$$

Если распределение узлов ветвления в макромолекулах полимера имеет статистический характер, при одинаковом значении ρ более высокомолекулярные цепи являются и более разветвленными (с ростом n увеличивается и l). Однако во многих случаях с ростом молекулярной массы увеличивается и плотность разветвления. Так, при возрастании $\bar{M}$ эмульсионного полибутадиена с $0,2 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^6$ значение ρ увеличивается с $0,43 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 6 \cdot 10^{-4}$.

Наиболее заметно разветвленность макромолекул сказывается на свойствах разбавленных растворов полимеров. Действительно, при равных значениях молекулярных масс линейного $\bar{M}_l$ и разветвленного $\bar{M}_p$ полимеров более компактные макромолекулы последнего занимают в растворе меньший гидродинамический объем. Такое изменение размеров макромолекулы-клубка наиболее точно определяется методами светорассеяния, но достаточно хорошие результаты дает простой и доступный метод вискозиметрии. Для растворов полимеров в идеальном растворителе справедливо соотношение:

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}^2)^{3/2} / \bar{M} \quad \text{или} \quad [\eta] \bar{M} = \Phi (\bar{h}^2)^{3/2},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора; Φ — константа Флори; $\bar{M}$ — молекулярная масса полимера; $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы.

Тогда для линейного и разветвленного полимеров можно записать:

$$\Phi (\bar{h}^2)_l^{3/2} = [\eta]_l \bar{M}_l; \quad \Phi (\bar{h}^2)_p^{3/2} = [\eta]_p \bar{M}_p.$$

Поскольку $\bar{M}_l = \bar{M}_p$, относительное различие гидродинамических размеров макромолекул-клубков разветвленного и линейного полимеров легко выразить через характеристические вязкости их растворов:

$$(\bar{h}^2)_p^{3/2} / (\bar{h}^2)_l^{3/2} = [\eta]_p / [\eta]_l = g^{3/2},$$

где g — фактор разветвленности (для реальных растворов показатель степени может отличаться от значения $3/2$).

Фактор разветвленности связан с числом узлов ветвления n_b теоретическими соотношениями Зимма и Штокмайера, различающимися в зависимости от ММР полимера и функциональности узлов ветвления. Так, для моодисперсного полимера:

$$g^{-2} = \left(1 + \frac{n_b}{7}\right)^{1/2} + 4n_b/9\pi \quad (\text{при } f = 3);$$

$$g^{-2} = \left(1 + \frac{n_b}{6}\right)^{1/2} + 4n_b/3\pi \quad (\text{при } f = 4).$$

Существует определенное критическое значение плотности разветвления $\rho_{кр}$, при превышении которого имеет место образование химических связей между макромолекулами, и в отдельных областях системы полимер превращается в сетчатый (точка геля). Вблизи точки геля эти трехмерные образования имеют весьма

несовершенную сетчатую структуру с большим числом свободных концов цепей. Такие частицы (*микродель*) могут иметь молекулярную массу порядка 10^7 — 10^{10} и довольно высокую плотность разветвления ($\rho \approx 10^{-3}$). Строение микроделя (плотность, природа межмолекулярных связей и т. д.) зависит от способа синтеза каучука, но в большинстве случаев микродель оказывается очень неплотным, легко разрушается при переработке и сравнительно мало влияет на свойства эластомера.

Реакционноспособные олигомеры, как правило, содержат функциональные группы в концевых звеньях макромолекул. Поэтому теоретически линейные олигомеры должны состоять только из бифункциональных макромолекул. Однако реальные олигомеры могут содержать полимерные цепи и циклы без функциональных групп, моно- или полифункциональные макромолекулы.

Молекулярную массу участка макромолекулы, приходящегося на одну функциональную группу, принято называть *эквивалентной* M_3 ; ее легко определить по концентрации C_Φ , % (масс.) и молекулярной массе M_Φ функциональных групп в олигомере:

$$M_3 = (M_\Phi / C_\Phi) \cdot 100.$$

По аналогии с методами усреднения молекулярных масс полимеров среднюю функциональность олигомера можно выразить как *среднечисловую* $\bar{f}_n$ или *среднемассовую* $\bar{f}_w$:

$$\bar{f}_n = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}; \quad \bar{f}_w = \frac{\sum N_i^2 f_i}{\sum N_i f_i},$$

где N_i — число макромолекул с функциональностью f_i .

По сути дела, величина $\bar{f}_n$ является отношением суммарного числа функциональных групп к общему числу макромолекул в системе, и, используя понятие эквивалентной молекулярной массы, $\bar{f}_n$ можно выразить через $\bar{M}_n$ олигомера:

$$\bar{f}_n = \bar{M}_n / M_3.$$

Следовательно, общий путь определения $\bar{f}_n$ сводится к нахождению $\bar{M}_n$ олигомера каким-либо физическим методом, M_3 — химическим анализом (или другим путем) и сопоставлению полученных результатов.

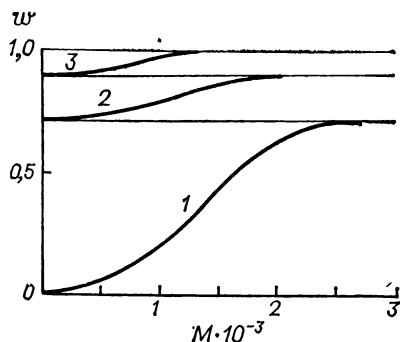
Для определения $\bar{f}_w$ нет прямого универсального метода, и ее можно найти лишь косвенными путями, в частности по точке гелеобразования при превращении олигомера в сетчатый полимер.

Наиболее распространены олигомеры, имеющие функциональные группы одинаковой химической природы, и оценка *распределения по типам функциональности* (РТФ) сводится к определению доли бес-, моно-, ди- и т. д. функциональных макромолекул. Кривые РТФ могут быть представлены в виде массовых, числовых и интегральных функций от f_i . Для систем, содержащих набор полимерных цепей различной функциональности, $\bar{f}_w > \bar{f}_n$, а их отношение ($\bar{f}_w / \bar{f}_n$) может служить количественной характери-

Рис. 5. Интегральные массовые функции ММР для би-(1), моно-(2) и бес-(3) функциональных макромолекул олигомера.

кой неоднородности макромолекул по функциональности. В общем случае для определения $\bar{f}_w/\bar{f}_n$ и функций РТФ необходимо проводить фракционирование олигомера по типам функциональности.

Так как макромолекулы различаются не только по числу функциональных групп, но и по молекулярной массе, наиболее полная характеристика олигомера достигается при совместном представлении данных ММР и РТФ (рис. 5). При этом можно оценить долю и характер ММР каждого типа (по функциональности) макромолекул в системе.



1.3. СТРОЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Полимеры сетчатого строения представляют собой совокупность макромолекул, сшитых друг с другом посредством химических связей различной природы. При этом точки связывания называют *узлами сшивания* (или *узлами сетки*), а отрезки макромолекул между соседними узлами сшивания — *цепями сетки*. Свойства сетчатого полимера в значительной степени определяются плотностью сшивания, т. е. частотой расположения межмолекулярных химических связей. Важнейшими количественными характеристиками строения сетчатого полимера являются: ν — *плотность* или *концентрация цепей сетки* (их содержание в единице объема) и $\bar{M}_c$ — *средняя молекулярная масса цепи сетки*. Эти величины связаны простым соотношением:

$$\nu = \rho / \bar{M}_c,$$

где ρ — плотность полимера.

При получении сетчатого полимера путем сшивания макромолекул высокомолекулярного линейного полимера удобной характеристикой является *коэффициент сшивания* $\gamma = \bar{M}_n / \bar{M}_c$, который показывает количество звеньев исходной полимерной цепи, принявших участие в образовании узлов сетки.

В идеальной полимерной сетке все полимерные цепи связаны химически и имеют бесконечную длину (т. е. не имеют свободных концов в данном объеме полимера), а узлы сшивания распределены достаточно равномерно.

Реальные сетчатые полимеры всегда имеют различные дефекты молекулярного строения. Большую часть реального полимерного материала сетчатого строения составляет *гель*, представляющий собой единую систему химически связанных полимерных цепей. Однако, практически всегда часть макромолекул оказываются



Рис. 6. Схематическое изображение участка реального сетчатого полимера:

~ цепи бесконечной длины; — — цепи конечной длины; α, α' — линейная и разветвленная цепи золя; β — ответвления от основных цепей; β' — свободный конец макромолекулы; в — замкнутый цикл (петля); 1—8 — узлы или ветвления сетки.

неприсоединенными к общей полимерной сетке и образуют так называемый золь. Макромолекулы золь-фракции могут быть линейными, разветвленными или даже представлять собой отдельные некрупные частицы микрогеля. По мере повышения плотности сшивания закономерно возрастает доля полимера в составе геля и снижается — в составе золя. Для некоторых типов полимерных сеток установлены математические зависимости между долей золь-фракции φ_s и структурными характеристиками сетчатого полимера. Так, для статистического сшивания полимера с наиболее вероятным исходным ММР:

$$1/\gamma = \varphi_s + \sqrt{\varphi_s} \quad \text{или} \quad \bar{M}_c = \bar{M}_n (\varphi_s + \sqrt{\varphi_s}).$$

Основную массу геля составляют цепи бесконечной длины (рис. 6), но часть полимерных цепей присоединены к единой системе сшитых макромолекул одним концом (цепи конечной длины). Это могут быть небольшие ответвления от главных полимерных цепей, концевые участки макромолекул, не содержащие узлов сшивания (свободные концы). Цепями конечной длины по сути дела являются и замкнутые циклы (петли), имеющиеся в составе геля. Поскольку цепи конечной длины не входят непосредственно в структуру полимерной сетки, функциональностью узла сшивания называют число цепей только бесконечной длины, выходящих из данного узла. В соответствии с этим узлы сшивания 1, 4 и 8 (рис. 6) являются тетрафункциональными, узлы 2 и 6 — трифункциональными, узлы 3, 5 и 7 являются узлами ветвления, а не сшивания, и участки макромолекул между узлами 2—4, 4—6, 6—8 являются разветвленными цепями сетки.

Получение полимеров сетчатого строения с регулярным расположением межмолекулярных связей является довольно сложной задачей. В большинстве случаев узлы сшивания распределяются статистически, и вследствие этого цепи сетки характеризуются определенным ММР, зависящим от способа синтеза полимерной сетки, а величина $\bar{M}_c$ всегда является усредненной.

Определенный интерес представляют так называемые *взаимопроникающие* полимерные сетки, состоящие из двух (или более) сетчатых полимеров, неразделимых вследствие механического переплетения макромолекул, но не имеющих химических связей между цепями индивидуальных сеток. Иногда аналогичные по строению материалы образуются на основе одного сетчатого, а другого линейного полимеров, и такие сетки называют полувзаим-

мопроникающими. В идеальном случае в системе из двух полимеров взаимное проникновение разнородных цепей происходит на молекулярном уровне, чего практически достичь удается довольно редко.

Глава 2

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

2.1. ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ГИБКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

У большинства полимеров, представляющих практический интерес, самым распространенным типом химических связей основной цепи являются σ -связи C—C. В низкомолекулярных углеводородах вращение относительно этой связи происходит довольно легко, и если бы потенциальная энергия молекулы при этом не менялась, вращение можно было бы назвать *свободным*. Однако даже в молекуле этана $\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_3$ взаимное отталкивание атомов водорода делает различные положения молекулы энергетически неравноценными (рис. 7, а). Минимумы потенциальной энергии соответствуют *транс*-форме (при наибольшем удалении атомов водорода), и такие положения молекулы являются наиболее выгодными. Следовательно, даже в случае этана вращение относительно связи C—C оказывается *заторможенным*, но *потенциальный барьер вращения* ΔU невелик, и повороты при комнатной температуре происходят с частотой порядка 10^{10} с⁻¹.

При уменьшении числа взаимодействующих атомов водорода в α -положении к связи C—C вращение становится более свободным, а при замене водорода более громоздкими или полярными атомами и группами потенциальный барьер вращения возрастает:

	ΔU , кДж/моль		ΔU , кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_3$	12,1	$\text{H}_3\text{C}—\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16,3
$\text{H}_3\text{C}—\text{CH}=\text{CH}_2$	8,2	$\text{H}_3\text{C}—\text{C}(\text{CH}_3)_3$	18,4
$\text{H}_3\text{C}—\text{C}\equiv\text{C}—\text{CH}_3$	2,1	$\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_2\text{Cl}$	15,5
$\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_2—\text{CH}_3$	14,2		

В результате теплового движения и вращения относительно одинарных ковалентных связей меняется взаимное расположение атомов и групп в молекулах. Такие энергетически неравноценные формы молекул, взаимные переходы которых не сопровождаются нарушением химических связей, получили название *конформаций*.

У симметрично двузамещенного этана $\text{XCH}_2—\text{CH}_2\text{X}$ зависимость потенциальной энергии молекулы от угла поворота имеет более сложный характер (рис. 7, б). Кроме наиболее выгодной и устойчивой *транс*-формы, когда взаимодействие между заместителями X минимально (главный минимум на кривой), имеются две

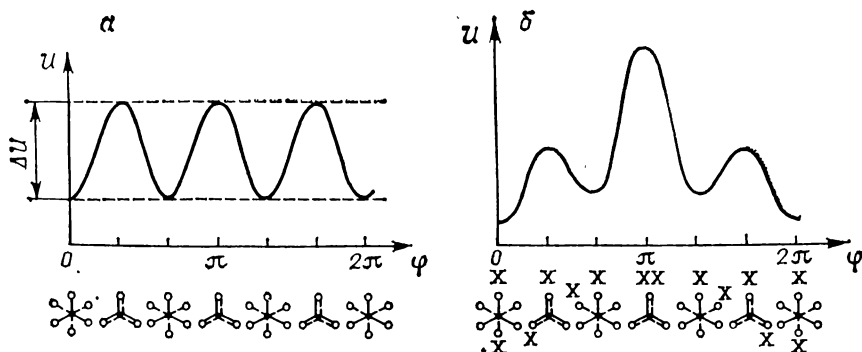


Рис. 7. Зависимость потенциальной энергии молекулы $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (а) и $\text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ (б) от угла поворота вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Внизу показаны проекции молекул.

конформации с локальными минимумами уровня энергии («скошенные» или гош-формы при углах поворота 2,1 рад и 4,2 рад). Поэтому соединение типа $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ представляет равновесную смесь поворотных изомеров (конформеров, ротамеров), которые не могут быть разделены вследствие высоких скоростей конформационных превращений.

В молекулах более сложного строения, тем более в макромолекулах, вращение оказывается еще более заторможенным, и поворот вокруг одной связи неизбежно сопровождается вращением относительно других связей. При достаточно длинной полимерной цепи повороты вокруг связи возможны только в нескольких крайних звеньях, когда конец макромолекулы может относительно легко перемещаться в пространстве. В остальной части цепи основным элементарным актом конформационного превращения является поворот отрезка макромолекулы (5—7 атомов основной цепи) относительно крайних связей. Наиболее легко повороты происходят при достаточно соосном расположении этих связей, однако для осуществления подобной перестройки требование соосности связей на концах не является обязательным. Если в результате поворота исходный устойчивый конформер с минимальным уровнем потенциальной энергии переходит в конформер с тем же уровнем энергии, перестройка на этом заканчивается. Но конечный конформер может остаться в менее устойчивом положении с локальным минимумом потенциальной энергии. Тогда избыточная энергия, перераспределяясь по цепи за пределы рассматриваемого участка, приведет к перемещению атомов цепи, не участвовавших непосредственно в повороте. В случаях, когда энергии теплового движения недостаточно для преодоления потенциального барьера вращения, происходит лишь колебательное движение относительно энергетически наиболее выгодного положения.

Значение потенциального барьера вращения определяется природой заместителей в α -положении к одинарной связи, обуслов-

ливающей различную интенсивность нехимического взаимодействия между ними. Кроме внутримолекулярного взаимодействия между атомами соседних звеньев цепи, силы притяжения и отталкивания действуют между отдельными молекулами (межмолекулярные взаимодействия). Равновесие между этими силами определяет межмолекулярные расстояния и, следовательно, плотность упаковки полимерного материала.

Нехимические (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия между атомами и группами атомов в полимерах и низкомолекулярных веществах не имеют принципиальных отличий. Ван-дер-ваальсовы силы, по энергии существенно уступающие химическим, универсальны и наблюдаются во всех агрегатных состояниях вещества (особенно заметно при межатомных расстояниях 0,3—0,5 нм). Природа сил притяжения и отталкивания зависит от строения взаимодействующих атомов и групп и носит сложный характер. Суммарная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия складывается из энергий ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий, причем вклад каждого из них различен и зависит от природы полимера. В системе слабополярных макромолекул основными являются силы дисперсионного взаимодействия, а с увеличением полярности заместителей все большее значение приобретают силы ориентационной природы.

Особым типом взаимодействия, близким по природе к химическому, являются *водородные связи*, образующиеся через атом водорода между двумя электроотрицательными атомами (кислород, азот, фосфор, реже — сера, хлор). Квантово-механические расчеты показывают, что механизм образования водородных связей принципиально не отличается от образования координационных связей в комплексах донорно-акцепторного типа. Водородная связь обычно бывает сильнее ван-дер-ваальсовых взаимодействий и реализуется на меньших расстояниях между соединяемыми атомами (табл. 2).

Суммарная интенсивность межмолекулярных взаимодействий определяет многие свойства полимеров, связанные с *когезией*, т. е. сцеплением молекул материала за счет сил притяжения. При

Т а б л и ц а 2

Сравнительная характеристика различных типов связей

Природа связи	Энергия связи, кДж/моль	Расстояние между атомами, нм
Химическая ковалентная С—С	330—360	0,1—0,2
Водородная	До 50	0,24—0,32
Ван-дер-ваальсовы взаимодействия:		
дисперсионное	До 40	} 0,3—0,5
ориентационное	До 20	
индукционное	До 5	

этом наиболее сильной когезией обладают полимеры, способные к образованию водородных связей (целлюлоза, полиамиды, полиуретаны и др.). В некоторых полимерах возникают устойчивые внутримолекулярные водородные связи, сильно повышающие потенциальный барьер вращения и ограничивающие возможности конформационных превращений.

Удобной мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий является *плотность энергии когезии* (ПЭК), эквивалентная работе удаления взаимодействующих молекул на бесконечно большое расстояние друг от друга. ПЭК часто выражают через так называемый *параметр растворимости* $\delta = \sqrt{\text{ПЭК}}$. Поскольку в образовании межмолекулярных связей участвуют силы различной природы, параметр растворимости можно рассматривать состоящим из нескольких слагаемых:

$$\delta^2 = \delta_h^2 + \delta_o^2 + \delta_a^2,$$

где δ_h , δ_o , δ_a отражают вклады водородных связей, ориентационного и дисперсионного взаимодействий соответственно.

Для низкомолекулярных соединений ПЭК практически соответствует энергии испарения (или сублимации) единицы объема вещества:

$$\text{ПЭК} = E/V,$$

где E — энергия испарения вещества, Дж/моль; V — его молярный объем, см³/моль.

Вследствие высокой молекулярной массы полимеры не могут быть переведены в парообразное состояние, поэтому ПЭК для них определяют косвенными методами, в частности по свойствам систем полимер — растворитель. В большинстве случаев при одинаковых значениях δ полимера и растворителя наблюдаются максимальные значения характеристической вязкости растворов линейного полимера, максимальные степени набухания сетчатых полимеров и т. д., что позволяет экспериментально подобрать такой растворитель и, зная его δ , найти ПЭК полимера. Во многих случаях ПЭК полимеров известного химического строения определяют расчетным методом, основанным на допущении об аддитивности действия когезионных сил отдельных группировок атомов, входящих в состав макромолекул. Расчетный метод дает хорошее совпадение с экспериментальными данными для большого числа полимеров, но недостаточно точен применительно к системам, способным к образованию водородных связей.

Значения плотности энергии когезии наиболее распространенных полимеров приведены в табл. 3, из которой видно, что ПЭК непосредственно связана с эксплуатационными свойствами полимеров. Высокоэластическими свойствами при обычных температурах обладают полимеры с наиболее слабыми межмолекулярными взаимодействиями; для типичных волокнообразующих полимеров, наоборот, характерны наиболее прочные межмолекулярные связи;

ПЭК некоторых полимеров

Полимер	Строение звена	ПЭК, Дж/см ³
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	265
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	266
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	275
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	275
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	298
Полихлоропрен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-$	328
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	328
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	363
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	384
Полиэфир (лавсан)	$-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	483
Полиамид (найлон)	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	777
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	882
Целлюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-$	1025

пластмассы, как правило, занимают промежуточное положение. Влияние регулярности строения и энтропийных факторов может приводить к исключениям из этих общих закономерностей. Так, простое высокосимметричное строение макромолекул полиэтилена и стереорегулярного полипропилена усиливает их способность к кристаллизации до такой степени, что несмотря на слабые когезионные силы, эти полиолефины при обычных условиях высокоэластическими свойствами не обладают.

В результате теплового движения длинные полимерные цепи способны принимать огромное число конформаций, рассмотрение которых по отдельности даже для изолированной макромолекулы представляет собой невыполнимую задачу. Поэтому описание полимерных систем основывается на законах статистической математики. Размеры произвольно изогнутой цепи (статистического клубка) можно охарактеризовать вектором $\bar{h}$, соединяющим первый и последний атомы. Величина $\bar{h}$ может изменяться от нуля до максимального значения, соответствующего предельно растянутой цепи. Оба этих крайних состояния цепи являются наименее вероятными, и чем больше конформаций может принимать цепь при каком-то значении $\bar{h}$, тем выше вероятность данного расстояния. Так как все направления вектора $\bar{h}$ равновероятны, среднее по всем конформациям значение равно нулю, и для характеристики конформационного состояния цепи используют среднеквадратичное расстояние между ее концами $(\bar{h}^2)^{1/2}$.

При конформационных превращениях макромолекулы действует ряд ограничений, препятствующих произвольному расположению атомов основной цепи: длины химических связей и валентные углы, потенциальные барьеры вращения, связанные с внутримолекулярными взаимодействиями, и межмолекулярные контакты с соседними цепями. Поэтому для упрощения математического аппарата необходимы идеализированные модели, в той или иной

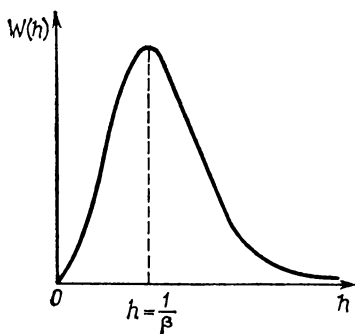


Рис. 8. Вид функции распределения Гаусса.

степени приближающиеся по свойствам к реальным макромолекулам.

Простейшей является модель *свободно сочлененной* цепи, в которой фиксированными являются только длины связей, а все остальные ограничения игнорируются. В этих условиях соседние связи могут располагаться с равной вероятностью под любым углом, и такая цепь будет предельно гибкой.

Расчет термодинамической вероятности любого расстояния h между концами цепи $W(h)$ на основе теорий диффузии и теплового движения для свободно сочлененной модели приводит к функции ошибок Гаусса:

$$W(h) = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} h^2 \exp(-\beta^2 h^2).$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2nb^2}; \quad \left(\beta = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{3}{2n}}\right),$$

где n — число звеньев в рассматриваемой цепи; b — длина одного звена.

Эта функция распределения изображена на рис. 8. Наиболее вероятное расстояние между концами цепи, соответствующее максимуму на кривой, отвечает соотношению:

$$h = 1/\beta = b \sqrt{2n/3} \approx 0,818b \sqrt{n}.$$

Среднеквадратичное расстояние между концами свободно сочлененной цепи $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ также может быть рассчитано на основании функции распределения Гаусса:

$$(\bar{h}^2)_0^{1/2} = b \sqrt{n}.$$

Приведенная функция распределения приближенна и справедлива для значений $n \ll 1$ и значений h , не превышающих одну треть длины предельно растянутой цепи.

В действительности в полимерных цепях валентные углы являются практически постоянными, поэтому, даже если предположить возможность свободного вращения, такая цепь (цепь *свободного вращения*) может принимать меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная. В результате уменьшения гибкости цепи среднеквадратичное расстояние между концами цепи свободного вращения оказывается выше:

$$(\bar{h}^2)_{\text{св}}^{1/2} > (\bar{h}^2)_0^{1/2}.$$

Для полимерных цепей различного строения величина $(\bar{h}^2)_{\text{св}}^{1/2}$ может быть легко рассчитана по известным значениям длин связей и валентных углов. Так, для 1,4-*цис*-полиизопрена она составляет $0,402 \sqrt{n}$ нм, а для 1,4-*транс*-полиизопрена $0,580 \sqrt{n}$ нм.

Следовательно, при одинаковых значениях молекулярной массы макромолекулы 1,4-*цис*-полиизопрена характеризуются более высокой гибкостью цепей, и такое различие в конформационном поведении этих полимеров служит одной из причин более высокой эластичности натурального каучука по сравнению с гуттаперчей.

Учет следующего ограничения — потенциальных барьеров вращения (внутримолекулярных взаимодействий) — позволяет говорить уже о *реальной изолированной* полимерной цепи. Это состояние макромолекул достигается в разбавленных растворах, когда отдельные растворенные макромолекулы не контактируют друг с другом, и в Θ -условиях, т. е. при такой температуре и в таком растворителе, когда силы притяжения и отталкивания между отдельными участками цепи и между полимером и растворителем взаимно компенсируются. В таких псевдоидеальных условиях размеры макромолекулы называют *невозмущенными*, а гибкость реальной полимерной цепи — *термодинамической* или равновесной. Понятно, что равновесная гибкость цепи является максимально достижимой для данного типа реальных макромолекул.

Отношение невозмущенных размеров макромолекулы к размерам цепи свободного вращения, имеющей такую же химическую природу, представляет собой *фактор заторможенности внутреннего вращения* σ и является удобной численной характеристикой термодинамической гибкости цепи:

$$\sigma = (\bar{h}^2)^{1/2} / (\bar{h}^2)_{\text{св.}}^{1/2}$$

Характеристика термодинамической гибкости цепи σ некоторых полимеров приведена ниже (см. также рис. 10):

Полидиметилсилоксан	1,3	Полиизобутилен	2,2
Полиэтиленоксид	1,4	Полистирол	2,2—2,4
Сложные полиэфиры	1,3—1,8	Тринитрат целлюлозы	4,2
1,4- <i>цис</i> -Полиизопрен	1,7		

Из этих данных следует, что наибольшей термодинамической гибкостью цепей обладают полимеры, содержащие в основной цепи связи кремний—кислород (звено диметилсилоксана — $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{—O—}$), простую эфирную связь (звено этиленоксида — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$) или сложноэфирную группировку — $\text{C}(\text{O})\text{—O—}$. Среди карбоцепных полимеров повышенная гибкость характерна для макромолекул, содержащих в основной цепи двойные связи, что обусловлено их влиянием на потенциальный барьер вращения.

Другим распространенным критерием оценки термодинамической гибкости цепи является *статистический сегмент* макромолекулы. Обозначим номерами 1 и 2 (рис. 9) атомы углерода любого звена простейшей углеводородной цепи (полиэтилена). Без учета потенциального барьера вращения положение атома 3 равновероятно в любой точке окружности, образованной вращением вектора 2—3 относительно связи 1—2 с соблюдением длины связи и валентного угла. Однако при учете сил внутримолекулярного притяжения и отталкивания наиболее вероятным оказывается

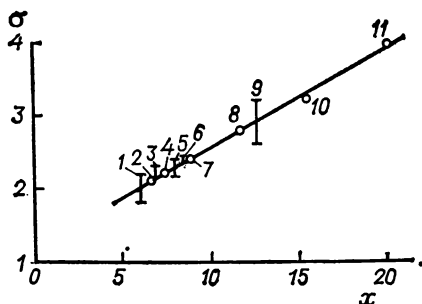
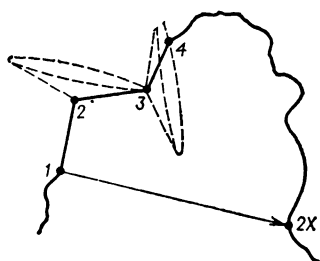


Рис. 9. Схема вращения вокруг связей в углеводородной цепи.

Рис. 10. Взаимосвязь размеров статистического сегмента x и фактора заторможенности внутреннего вращения σ :

1 — полиметилметакрилат; 2 — полигексаметиленадипамид; 3 — поливинилацетат; 4 — полиизобутилен; 5 — полистирол; 6 — полиэтилен; 7 — полипропилен; 8 — поливинилхлорид; 9 — полиакрилонитрил; 10 — поливинилнафталин; 11 — этилцеллюлоза.

одно положение, соответствующее *транс*-форме, и чем выше потенциальный барьер вращения, тем с большей вероятностью определится положение атома 3 относительно первого. Аналогично можно описать вероятность положения атома 4 и т. д. По мере увеличения расстояния от первого атома его влияние на расположение последующих атомов уменьшается, и при каком-то числе звеньев X их угловая ориентация становится произвольной. Таким образом, реальную полимерную цепь, состоящую из n звеньев длиной b , можно условно разбить на z независимых кинетических элементов длиной l (статистический сегмент). Следовательно, мы можем рассматривать реальную полимерную цепь, как состоящую из свободно сочлененных сегментов, и термодинамическая вероятность состояния такой цепи может быть описана той же функцией Гаусса:

$$W(h) = \text{const } h^2 \exp(-\beta^2 h^2),$$

но в этом случае $\beta^2 = \frac{3}{2zl^2}$; $\left(\beta = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2z}}\right)$.

Среднеквадратичное расстояние между концами реальной полимерной цепи связано с числом и размерами статистических сегментов соотношением:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = l \sqrt{z}.$$

Таким образом, чем больше длина сегмента, тем более распрямленные конформации характерны для макромолекул этого полимера и, следовательно, меньше их термодинамическая гибкость.

Оба метода оценки термодинамической гибкости цепи равноценны, о чем свидетельствует прямая пропорциональная зависимость между размерами статистического сегмента и фактором заторможенности внутреннего вращения (рис. 10).

Молекулярная масса и ММР полимера данного гомологического ряда не оказывают влияния на термодинамическую гибкость, так как в полимерных цепях разной длины меняется только число равноценных сегментов.

Термодинамическая гибкость полимерных цепей существенно повышается с ростом температуры, что прежде всего связано с увеличением скорости и кинетической энергии движения звеньев. В результате потенциальный барьер вращения (незначительно меняющийся при повышении температуры) преодолевается легче, и вращение относительно одинарных связей основной цепи становится более свободным.

Термодинамическая гибкость цепи свидетельствует только о потенциальной возможности конформационных превращений, но ничего не говорит о скорости этих процессов, вероятности их реализации. Переход макромолекул из одной конформации в другую всегда требует некоторого времени, и в определенных условиях проявление гибкости оказывается практически невозможным из-за исключительно низкой скорости поворотов.

Поэтому, описывая реальное поведение макромолекул, приходится говорить о *кинетической гибкости* цепи, т. е. гибкости, реализуемой в каких-то конкретных условиях. Минимальный участок цепи, способный в данных условиях проявлять гибкость, можно назвать *кинетическим сегментом*, который в отличие от статистического не является величиной постоянной. Размеры кинетического сегмента даже изолированной макромолекулы в условиях воздействия внешней механической силы определяются скоростью ее приложения. При очень медленном воздействии (квазиравновесные условия) значения кинетического и термодинамического сегментов практически одинаковы, тогда как при очень быстром приложении нагрузки макромолекула не успевает деформироваться и ведет себя как один кинетический сегмент.

В реальных полимерных телах макромолекулы не являются изолированными, и соседство аналогичных полимерных цепей, связанных силами межмолекулярного взаимодействия, еще сильнее замедляет возможные конформационные превращения. Поэтому в конденсированных системах основные закономерности для кинетической гибкости цепи сохраняются, но влияние скорости приложения внешней силы на значение кинетического сегмента проявляется еще более четко. Следовательно, правильное сравнение кинетической гибкости различных систем возможно только при соблюдении постоянных условий эксперимента.

В полимерах сетчатого строения возможности проявления гибкости цепей определяются прежде всего плотностью цепей сетки. При сравнительно редком расположении межмолекулярных химических связей ($\bar{M}_c$ существенно превышает величину сегмента *)

* Поскольку макромолекулы сетчатого полимера не могут быть изолированными, имеется в виду кинетический сегмент (желательно в квазиравновесных условиях).

гибкость цепей такого полимера практически не отличается от гибкости макромолекул линейного полимера аналогичного химического строения. По мере увеличения плотности сшивания гибкость цепей уменьшается и полностью утрачивается, когда $\bar{M}_c$ становится меньше значения кинетического сегмента.

Гибкость макромолекул тесно связана с такими технически важными характеристиками полимеров, как высокоэластичность, плавление и кристаллизация, растворение и ориентация, температуры стеклования и текучести и т. д. Для правильной оценки особенностей этих процессов часто необходимо знание кинетической гибкости цепей.

2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.2.1. Характеристика физических состояний

С повышением молекулярной массы веществ резко уменьшается их летучесть, поэтому соединения с молекулярной массой выше 1000 практически невозможно перевести в газообразное состояние, и все физические состояния полимеров являются конденсированными (жидкими или твердыми). Состояния различаются характером взаиморасположения и молекулярной подвижностью полимерных цепей или их отдельных элементов. Все полимеры можно разделить на две группы: *кристаллизующиеся* и *аморфные*.

Упорядоченная кристаллическая фаза может образоваться только в стереорегулярных полимерах при температурах ниже $T_{пл}$ кристаллических структур (но в условиях достаточной гибкости макромолекул). В отличие от низкомолекулярных веществ кристаллическая фаза в полимерах никогда не распространяется на весь объем материала, и *степень кристалличности* для реальных полимеров составляет 20—80 % *. Поэтому, говоря о *кристаллическом состоянии* полимеров, обычно имеют в виду частично закристаллизованные полимеры, содержащие довольно значительное количество аморфного вещества. Тем не менее, образование кристаллической фазы или ее плавление всегда является фазовым переходом, сопровождающимся тепловыми эффектами и резким, скачкообразным изменением свойств.

В упорядоченных областях положения звеньев макромолекул определены параметрами кристаллической решетки (*дальний порядок в расположении*), и тепловое движение ограничено колебаниями относительно этих равновесных положений. Перемещение сегментов, и тем более макромолекул невозможны, в результате чего с повышением степени кристалличности все больше ограничи-

* В ряде случаев отдельные монокристаллы со степенью кристалличности, близкой к 100 %, могут быть получены при медленной кристаллизации из раствора.

вается молекулярная подвижность, и полимер приближается по свойствам к твердому телу.

Аморфные полимеры характеризуются неупорядоченной структурой, и появление различных физических состояний обусловлено только изменениями молекулярной подвижности. При небольших степенях полимеризации (олигомеры) их поведение при изменении температуры в принципе не отличается от поведения не способных кристаллизоваться низкомолекулярных веществ. При низких температурах молекулы вещества не способны перемещаться, и оно проявляет свойства твердого тела (*стеклообразное состояние*). При повышении температуры тепловое движение молекул (или сегментов макромолекул) становится все более интенсивным, и материал приобретает свойства жидкости. Поскольку при этом не меняется характер расположения молекул, переход не является фазовым, не сопровождается тепловыми эффектами и происходит постепенно, в некотором интервале температур (рис. 11). *Температура стеклования* T_c определяется как какая-то средняя в данном интервале и не является четкой константой материала.

По мере повышения молекулярной массы олигомера молекулы становятся менее подвижными, и переход из стеклообразного состояния в жидкое происходит при более высокой температуре (кривые 1, 2, 3 на рис. 12). По сложившейся терминологии жидкое состояние полимеров обычно называют *вязкотекучим*.

При достижении *критической молекулярной массы* $M_{кр}$ (характерной для каждого ряда полимергомологов) полимерные цепи становятся настолько длинными, что утрачивают способность достаточно быстро перемещаться друг относительно друга даже в условиях проявления сегментальной подвижности. Обычно это явление связывают с появлением в массе полимера флуктуационной сетки физических межмолекулярных связей (зацеплений), некоторое время препятствующих перемещению макромолекул. Тем не менее при $\bar{M} > M_{кр}$ между стеклообразным и вязкотекучим состояниями полимера появляется новое — *высокоэластическое*,

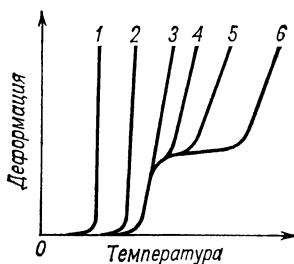
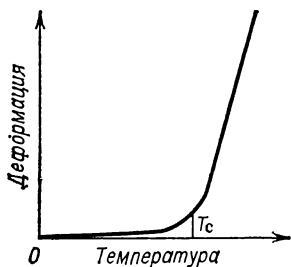


Рис. 11. Термомеханическая кривая (зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке) аморфного низкомолекулярного вещества.

Рис. 12. Термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов (возрастание номера кривой соответствует увеличению молекулярной массы).

характеризующееся возможностью значительных деформаций (вследствие подвижности сегментов), но обладающее многими свойствами твердого тела (вследствие резко ограниченной подвижности макромолекул в целом).

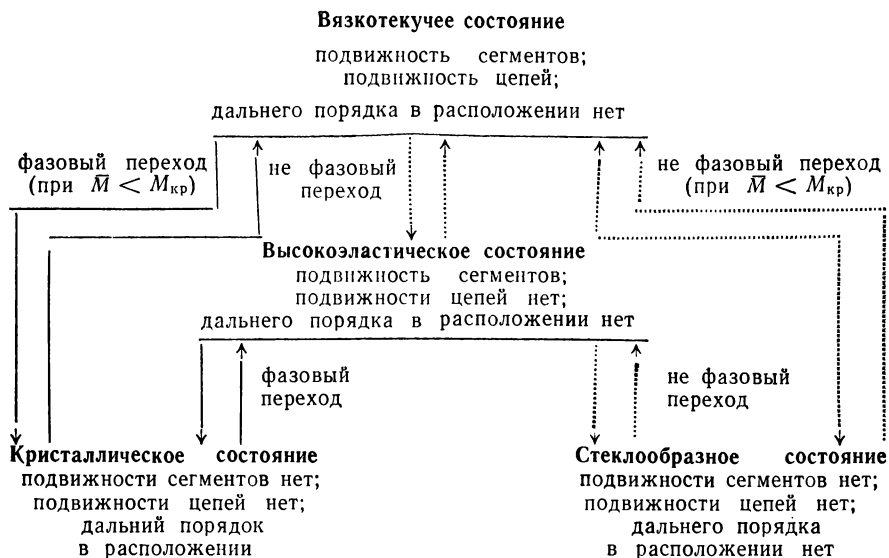
Физические узлы флуктуационной сетки зацеплений могут представлять собой либо захлесты, переплетения полимерных цепей, возникающие в результате взаимной диффузии сегментов соседних макромолекул, либо ассоциаты более плотно упакованных макромолекул. Понятно, что в областях межмолекулярных захлестов неизбежно некоторое уменьшение плотности упаковки сегментов, и если бы все физические зацепления имели природу захлестов, плотность полимеров с $\bar{M} > M_{кр}$ была бы намного ниже реально наблюдаемой. Расчет на модели показывает, что при обычных значениях плотности полимеров возможное расстояние между соседними узлами типа захлестов превышает молекулярную массу полимера в несколько раз. Более того, самопроизвольное образование захлестов термодинамически маловероятно, так как выигрыш конфигурационной составляющей энтропии $T\Delta S$ при образовании захлеста меньше проигрыша внутренней энергии ΔU , в результате чего должно происходить повышение энергии Гельмгольца ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0$). Поэтому основная роль в сетке зацеплений принадлежит ассоциатам макромолекул, возникающим в одних точках материала и распадающимся в других при относительно постоянной для данных условий концентрации в среднем по системе.

Дальнейшее возрастание сегментальной подвижности при повышении температуры приводит к распаду физических узлов флуктуационной сетки, появляется возможность перемещения макромолекул в целом, и полимер переходит в вязкотекучее состояние (см. рис. 12). Естественно, с увеличением молекулярной массы полимера все большее число физических узлов приходится на каждую макромолекулу, в результате чего возрастает *температура текучести* T_t и высокоэластические свойства проявляются в более широком интервале температур (температура стеклования, связанная с появлением сегментальной подвижности, от числа сегментов в цепи не зависит).

Критическая молекулярная масса, при которой у соединений данного полимергомологического ряда появляется высокоэластическое состояние и являющаяся границей между олигомерами и высокомолекулярными соединениями, зависит от химического строения полимерной цепи. Чем выше гибкость макромолекул, тем больше вероятность физических зацеплений и соответственно ниже значение $M_{кр}$:

Полиэтилен	4200	Полиизобутилен	13 000
Полибутадиен	5600	Полистирол	33 000

Таким образом, физические состояния линейных (или разветвленных) полимеров, а также возможности взаимных переходов можно обобщить следующей схемой:



В сетчатых полимерах наличие даже редких межмолекулярных химических связей препятствует перемещению макромолекул друг относительно друга, поэтому полимер не может перейти в вязкотекучее состояние. При повышении температуры происходит деструкция отдельных химических связей, в том числе и межмолекулярных. В результате полимер может стать текучим, но при этом он утрачивает свою первоначальную структуру. Наличие редких межмолекулярных химических связей не нарушает гибкости полимерных цепей, поэтому такие полимеры могут существовать в высокоэластическом состоянии, а при охлаждении способны кристаллизоваться.

С повышением плотности межмолекулярных химических связей гибкость полимерных цепей существенно понижается, что затрудняет высокоэластические деформации и ориентацию макромолекул, необходимую для кристаллизации. Поэтому сильно структурированные полимеры независимо от температуры являются стеклообразными, и переход их в какие-либо другие состояния невозможен.

2.2.2. Кристаллическое состояние

Образование упорядоченных структур в полимерах требует определенной сегментальной подвижности, следовательно процессы кристаллизации в массе полимера могут происходить только из вязкотекучего (при $M < M_{кр}$) или высокоэластического (при $M > M_{кр}$) состояний. Морфология образующихся кристаллических структур зависит от многих факторов: химического строения, молекулярной массы и ММР полимера, температуры процесса (в

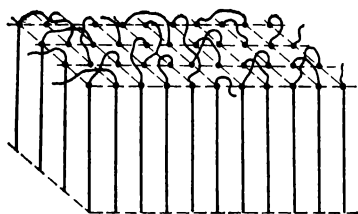


Рис. 13. Складчатая модель ламели с разупорядоченным граничным слоем.

изотермических условиях) или скорости охлаждения, степени деформации материала, наличия примесей и т. д. Поэтому виды образующихся структур чрезвычайно многообразны, и здесь нет необходимости подробно их рассматривать.

В принципе образование кристаллических структур возможно по двум механизмам: с участием распрямленных конформаций макромолекул и со складыванием полимерных цепей. Первый механизм реализуется довольно редко — прежде всего при низких молекулярных массах*, когда для макромолекул свернутые конформации вообще не характерны, а также при кристаллизации высокомолекулярных полимеров в условиях значительных деформаций растяжения.

При кристаллизации по складчатому механизму простейшей структурной единицей является *ламель*, построенная из параллельно расположенных участков макромолекул, многократно изогнутых на 180° . Поверхностный слой ламели (рис. 13) образован петлями различной длины и конфигурации, поэтому уже не является упорядоченным. Вследствие высокой гибкости цепей часть сегментов, выходя из ламели в месте образования петли, обратно не входит, принимая участие в образовании других ламелей (так называемые *проходные цепи*) или оставаясь в аморфном окружении ламелей.

При кристаллизации полимеров в массе в большинстве случаев образуются *сферолиты*, характеризующиеся определенным чередованием кристаллических и аморфных областей. Их рост начинается от центра, обычно имеющего удлиненную форму и представляющего собой набор ламелей одинаковой ориентации. В ряде случаев процесс кристаллизации заканчивается на стадии образования центров сферолитов — зерен. Такая зернистая структура характерна для большинства кристаллизующихся каучуков. При малом количестве зародышей кристаллизации укладка сегментов в ламели идет одновременно, благодаря чему возникает большое число ламелей, растущих от одного центра в разных направлениях. Сферолиты такого типа получили название *радиальных*, в них чередование аморфных и кристаллических областей происходит не вдоль радиуса, а по окружности. При последовательном росте ламелей вокруг центра сферолита наблюдается чередование областей в направлении радиуса, такие сферолиты получили название *кольцевых*. Однако сейчас еще нельзя считать полностью установленным характер упаковки монокристаллов ламелярного типа в сферолитах. В отдельных случаях могут образоваться

* Характерно, что переход к складчатому механизму кристаллизации происходит при значениях M , близких к $M_{кр}$.

весьма крупные сферолиты (диаметром до нескольких миллиметров), но чаще всего сферолиты могут быть обнаружены только с помощью микроскопа. В результате образования сферолитов полимер становится мутным, утрачивает оптическую однородность.

В частично закристаллизованных полимерах резкая граница между кристаллическими и аморфными областями, как правило, отсутствует, а имеют место промежуточные слои с постепенно меняющейся степенью упорядоченности.

Образование кристаллических структур протекает в два этапа: образование зародышей кристаллизации в аморфном полимере и рост кристаллов, заключающийся в диффузии сегментов макромолекул к границе растущего кристалла. Эти процессы могут протекать последовательно или параллельно, и кинетика кристаллизации определяется соотношением их скоростей. Обычно суммарный процесс кристаллизации хорошо описывается уравнением Колмогорова — Аврами:

$$C_t = 1 - \exp(-zt^n),$$

где C_t — степень кристалличности в момент времени t ; z — константа скорости кристаллизации; n — параметр, зависящий от механизма образования и роста кристаллов.

Скорость кристаллизации полимеров обычно характеризуют *временем половины кристаллизации* $\tau_{1/2}$, т. е. временем, необходимым для достижения половины максимально достижимой в данных условиях степени кристалличности.

Хотя регулярность строения полимерных цепей является важнейшим условием кристаллизации, большинство каучуков в той или иной степени способны кристаллизоваться (за исключением сополимерных бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и некоторых других). Однако скорость кристаллизации и максимально достижимая степень кристалличности существенно меняются для разных типов эластомеров. Так, при снижении содержания 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене до 60—65 % каучук полностью утрачивает способность кристаллизоваться.

Вторым важным фактором, определяющим скорость кристаллизации, является сегментальная подвижность в условиях проведения процесса. При очень высокой гибкости макромолекул интенсивное тепловое движение сегментов препятствует образованию зародышей кристаллизации и затрудняет ориентацию макромолекул, необходимую для образования упорядоченных структур. При некотором снижении гибкости цепей уменьшается дезориентирующее действие сегментального движения, и скорость кристаллизации возрастает. Дальнейшее снижение гибкости уже затрудняет диффузию сегментов к границе растущих кристаллов, и скорость их роста вновь уменьшается.

Такое общее влияние гибкости цепей на скорость кристаллизации проявляется при сравнении эластомеров с различной плотностью межмолекулярных химических связей. Так, рис. 14 показывает, что время половины кристаллизации наполненных вулканизаторов силоксанового каучука имеет минимальное значение при

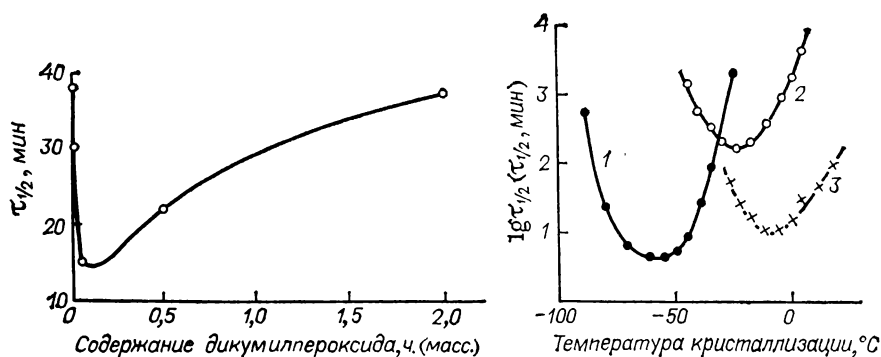


Рис. 14. Влияние дозировки вулканизирующего агента на скорость кристаллизации резин из СКТФВ-803.

Рис. 15. Температурные зависимости скорости кристаллизации резин на основе 1,4-цис-полибутадиена (1), натурального каучука (2) и полихлоропрена (3).

определенной дозировке вулканизирующего агента. Аналогичное влияние на скорость кристаллизации оказывает температурное изменение гибкости цепей (рис. 15), и для каждого типа эластомера можно найти температуру, при которой процесс кристаллизации протекает с максимальной скоростью ($T_{кр}^{макс}$). В табл. 4 приведены некоторые характеристики процессов кристаллизации наиболее заметно кристаллизующихся эластомеров.

Кристаллизация каучуков приводит к заметному повышению их жесткости, что затрудняет процессы их переработки. В то же время способность к кристаллизации, особенно при деформациях, увеличивает прочностные характеристики резин. Влияние кристаллизруемости на работоспособность резиновых деталей проявляется довольно сложно, и здесь следует учитывать различия в строении

Таблица 4

Параметры, характеризующие процесс кристаллизации некоторых каучуков и их вулканизатов

Каучук	Для недеформированных резин					Плотность каучуков, г/см ³	
	верхняя граница кристаллизации $T_{в'}$, °C	нижняя граница кристаллизации $T_{н'}$, °C	$T_{кр}^{макс}$, °C	$\tau_{1/2}$ при $T_{кр}^{макс}$, мин	$T_{пл}$, °C	полностью кристаллический	полностью аморфный
Натуральный	5	-40	-25	10^2-10^5	40	1,00	0,906
Изопреновый СКИ-3	5	-40	-25	10^2-10^5	40	1,00	0,906
Бутадиеновый СКД	-20	-80	-55	$10-10^3$	4	1,01	—
Хлоропреновый	10	-30	-10	10^2-10^4	80	1,657	1,229
Бутилкаучук	-20	-50	-40	10^4-10^6	—	0,937	0,913

вулканизата и составе использованных ингредиентов, возможность декристаллизации перед началом эксплуатации и в ходе многократных деформаций, температурный режим работы, климатические условия и т. д.

2.2.3. Аморфные состояния полимеров

Аморфные полимеры (в стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем состоянии) характеризуются только *ближним порядком в расположении* макромолекул, т. е. взаимобусловленностью расположения распространяется лишь на расстояния, соизмеримые с их размерами. Макромолекулы в массе полимера имеют сильно изогнутые конформации, что подтверждается близостью расстояний между их концами с невозмущенными размерами аналогичных полимерных цепей в растворе. Несмотря на это, первоначальные представления об аморфных полимерах как системах хаотически перепутанных макромолекул оказались неверными. Даже чисто геометрическое рассмотрение модели полимерного тела с таким расположением макромолекул показывает, что при учете реальных валентных углов, длин связей и сил межмолекулярного взаимодействия плотность материала должна быть намного ниже реально наблюдаемых значений. Кроме того, сравнительно высокие скорости фазовых переходов при кристаллизации и плавлении способных кристаллизоваться полимеров невозможно объяснить на основе представлений о беспорядочно перепутанном расположении макромолекул в аморфных полимерах.

Большое число повторяющихся звеньев, образующих полимерные цепи, и высокая анизотропия их размеров предопределяют возможность взаимобусловленных конформаций. Значительная протяженность макромолекул приводит к тому, что ближний порядок в их расположении охватывает области сравнительно больших размеров. Различные элементы упорядоченного расположения макромолекул или их сегментов в аморфном полимере (или аморфной фазе частично закристаллизованного полимера) называют *надмолекулярными структурами*. Известно, что в любом аморфном полимере наблюдаются флуктуации плотности, т. е. в нем имеются области с более высокой плотностью молекулярной упаковки. Первые вопросы об упорядоченном расположении цепей в полимерах был исследован в работах Каргина, Китайгородского и Слонимского (1957 г.), которые впоследствии получили дальнейшее развитие, а первоначальные гипотезы о надмолекулярной организации полимеров претерпели серьезные изменения. Несмотря на большое число исследований в этой области, представления о надмолекулярных структурах в аморфных полимерах к настоящему времени окончательно не сформулированы.

Для некоторых полимеров характерны *глобулярные структуры*, когда по-сегментальному свертывание группы рядом расположенных макромолекул приводит к образованию областей ближнего порядка, имеющих сферическую форму (*глобул*). Между

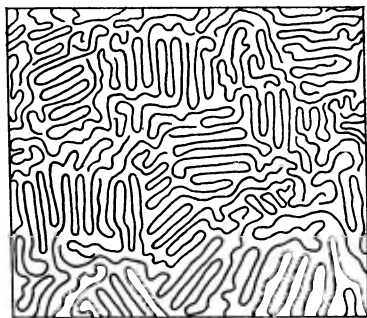
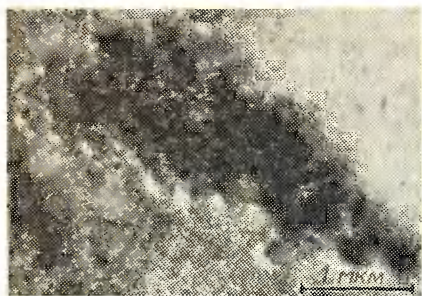


Рис. 16. Регулярная упаковка глобул фторкаучука.

Рис. 17. Схема складчатого механизма образования доменов.

числом сегментов, входящих в состав глобул, и числом свободных сегментов имеет место подвижное равновесие, зависящее от температуры, давления, действия внешних сил.

В полимерах, характеризующихся слабыми межмолекулярными взаимодействиями, глобулы легко разрушаются при переработке; например, исходная глобулярная структура натурального каучука исчезает после его вальцевания. При наличии интенсивных межмолекулярных взаимодействий внутри глобул они оказываются достаточно стабильными и могут сохраняться даже в процессах переработки каучуков. Надмолекулярные структуры глобулярного типа обнаружены при электронно-микроскопических исследованиях фторкаучуков, силоксановых, уретановых, полисульфидных эластомеров. Если глобулы имеют близкие размеры, возможен дальний порядок в их расположении (рис. 16), однако в большинстве случаев отсутствие регулярности в пространственном расположении звеньев не приводит к кристаллизации полимера.

Другой тип областей ближнего порядка имеет складчатое строение, когда упорядоченные образования состоят из параллельно расположенных участков макромолекул*. Теоретическое рассмотрение возможностей такого упорядочения показывает, что размеры выпрямленных участков полимерных цепей составляют 1,3—1,0 нм. Действительно, современными методами достоверно показана «зернистая» структура аморфных полимеров с размером зерен 3,0—10 нм.

Клемент и Гейл, и независимо от них Йех (около 1970 г.) предложили модель организации структуры, включающей упорядоченные области (*домены*), состоящие из взаимодействующих друг с другом складчатых участков полимерных цепей (рис. 17). Неупорядоченные фрагменты макромолекул представляют собой либо концы цепей, либо проходные цепи, соединяющие отдельные

* Аналогия со складчатым механизмом кристаллизации полимеров позволяет в ряде случаев рассматривать такую структуру как частично разупорядоченный кристалл.

домены. Естественно, что участки полимерных цепей в составе доменов не могут в полной мере проявить свою гибкость и индивидуальность, но эти качества реализуются в сегментах проходных цепей. Поэтому в целом макромолекула способна принимать большое число конформаций и ее размеры могут соответствовать невозмущенным.

В ряде случаев домены могут агрегироваться в более крупные образования — *супердомены* и вытянутые структуры — *фибриллы*; модель фибриллы была предложена Аржаковым, Бакеевым и Кабановым (рис. 18). Характерно, что число проходных цепей между фибриллами гораздо меньше, чем между доменами в составе одной и той же фибриллы. Фибриллы наблюдаются и при исследовании растянутых образцов полимеров.

Более обобщенное рассмотрение надмолекулярной структуры аморфных полимеров возможно в рамках кластерной модели. Под *кластерами* понимают области, в которых молекулы упакованы плотнее вследствие более упорядоченного расположения по сравнению с основной массой вещества. Тем не менее кластеры уступают кристаллам по степени упорядоченности и плотности упаковки. При регулярном строении полимерных молекул в кластерах возможно дальнейшее упорядочение структуры, приводящее к кристаллизации полимера.

Кластеры могут состоять из участков макромолекул, имеющих складчатые конформации (тогда воспроизводится модель Клемента — Гейла — Йеха), или из элементов сравнительно развернутых полимерных цепей и даже иметь структуру, близкую к глобулярной.

Кластеры являются флуктуационными образованиями, между ними и неупорядоченной полимерной матрицей устанавливается динамическое равновесие, определяемое прежде всего температурными условиями. В вязкотекучем состоянии интенсивное тепловое движение резко сокращает время жизни кластеров, они становятся подобными ассоциатам молекул в низкомолекулярных жидкостях. В высокоэластическом состоянии кластеры более стабильны и способны выполнять функцию физических узлов флуктуационной сетки зацеплений (независимо от их внутренней морфологии). При дальнейшем понижении температуры время жизни кластеров возрастает, и в стеклообразном состоянии

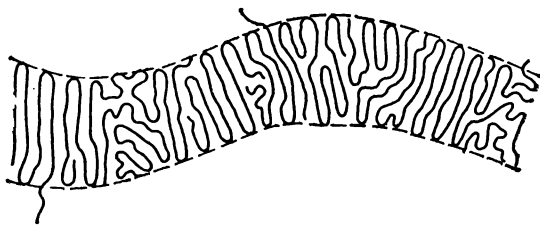


Рис. 18. Двухмерная модель складчатой фибриллы.

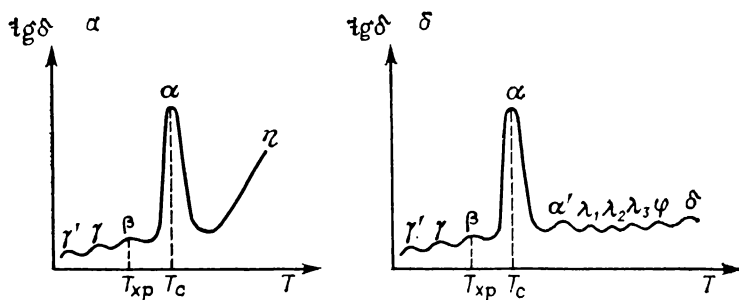


Рис. 19. Температурные зависимости механических потерь $\text{tg } \delta$ для аморфных полимеров: а — линейный ненаполненный; б — сетчатый наполненный.

фиксируется надмолекулярная структура, сложившаяся к моменту утраты сегментальной подвижности.

Таким образом, в отношении структуры между полимерами в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях нет принципиальных различий, и изменение свойств при переходе из одного состояния в другое обусловлено изменениями в характере молекулярной подвижности. При постепенном повышении температуры в движение вовлекаются все более крупные кинетические элементы от атомов, группировок атомов, звеньев, до сегментов, их ассоциатов и макромолекул в целом. Все эти переходы являются не фазовыми и отчетливо проявляются в виде максимумов механических потерь*, фиксируемых при определенных температурах (рис. 19).

γ' -Переход обусловлен изгибными или крутильными колебаниями боковых групп, и температура перехода определяется размерами имеющихся в полимере групп (при наличии различных типов боковых групп каждой соответствует свой γ' -переход).

γ -Переход связан с движениями боковых групп совместно с 1—2 атомами углерода основной полимерной цепи.

β -Переход объясняют началом движения участков цепи из 2—4 метиленовых групп. Он отчетливо проявляется и в частично закристаллизованных полимерах, по-видимому, за счет движения в проходных и других, не входящих в кристаллические образования цепях. Температура β -перехода в большинстве случаев соответствует температуре хрупкости $T_{\text{хр}}$ данного полимера.

Основной максимум и для линейного, и для сетчатого полимера соответствует α -переходу, связанному с появлением сегментальной подвижности, и температура α -перехода является температурой стеклования $T_{\text{с}}$ полимера. Наблюдаемый в наполненных вулканизатах каучуков α' -переход объясняют несколько более поздним появлением подвижности сегментов, адсорбированных на поверхности наполнителя. Поскольку сами частицы наполнителя являются многофункциональными узлами сетки (в основном за

* О механических потерях и $\text{tg } \delta$ смотри ниже.

счет физических взаимодействий полимера с поверхностью частиц), их возможные перестройки проявляются в наполненных системах в виде ф-переходов.

Характерный для линейных полимеров η -переход обусловлен движением макромолекулы как единого целого и происходит при температуре текучести полимера. Группа λ -переходов в полимерах сетчатого строения сопряжена с процессами молекулярного движения (перестройки) надмолекулярных структур в полимерах. Самый высокотемпературный δ -переход уже относится к химическим превращениям в полимере (чаще всего деструкция различных химических связей).

Из перечисленных изменений молекулярной подвижности наибольшее влияние на свойства материала оказывает α -переход. В области стеклования заметно меняются все физические свойства полимеров, что лежит в основе различных методов определения T_c .

Переход полимеров из вязкотекучего (при $\bar{M} < M_{кр}$) или из высокоэластического (при $\bar{M} > M_{кр}$) состояния в стеклообразное, связанный с утратой сегментальной подвижности только в результате снижения температуры или повышения давления, является *структурным стеклованием*. В условиях динамических внешних нагрузок с повышением частоты воздействия ν возрастает длина кинетического сегмента, макромолекулы утрачивают способность к конформационным превращениям при более высокой температуре, чем в статических условиях, и в этом случае процесс называют *механическим стеклованием*. Александровым и Лазуркиным установлено, что увеличение ν на один порядок приводит к повышению T_c на 5–7°C при малых и на 7–9°C при значительных частотах внешнего механического воздействия (см., на пример, рис. 20).

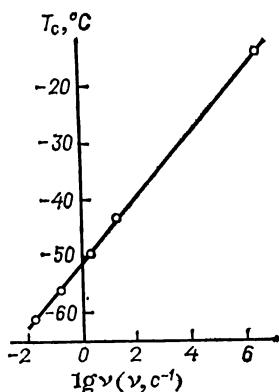


Рис. 20. Влияние частоты внешнего механического поля на определяемую температуру стеклования натурального каучука.

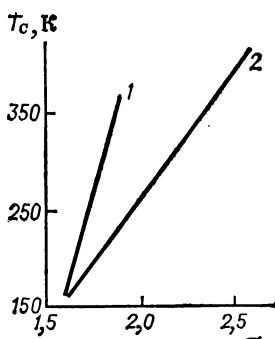


Рис. 21. Зависимость температуры стеклования от фактора загорженности внутреннего вращения σ :

1 — гетероцепные полимеры; 2 — карбоцепные полимеры.

Однако даже при определении температуры структурного стеклования условия эксперимента имеют существенное значение. Так, при изменении скорости охлаждения (или нагревания) в 10 раз температура перехода может измениться на 10—15°C. Бар-тневым предложена формула:

$$T_c^{-1} = C_1 (1 - 0,03 \lg \omega),$$

где C_1 — легко определяемая константа материала; ω — скорость нагревания, °C/с.

Не менее важно внешнее давление, так как от него зависит свободный объем в полимере, определяющий возможности конформационных превращений. Для большинства полимеров в условиях стеклования свободный объем составляет около 2,5 %. При повышении внешнего давления свободный объем падает ниже этого значения, и для реализации сегментальной подвижности необходимо увеличение температуры, компенсирующее действие внешнего давления. Например, T_c аморфной части полиэтилена при повышении давления до 100 МПа возрастает почти на 20°C.

Температура структурного стеклования непосредственно связана с термодинамической гибкостью цепей, возрастая пропорционально длине статистического сегмента макромолекулы или фактору заторможенности внутреннего вращения (рис. 21).

Естественно, что все особенности молекулярного строения, повышающие гибкость полимерных цепей, приводят к снижению T_c , и наиболее низкими температурами стеклования обладают полимеры с простыми симметричными звеньями — полиэтилен (—125°C) и 1,4-*цис*-полибутадиен (—110°C). Наличие в звеньях даже неполярных групп повышает температуру стеклования (до —10°C для полипропилена и до —70°C для 1,4-*цис*-полиизопрена), однако при этом большее значение имеет не только количество, но и расположение групп относительно основной цепи. Так, полиизобутилен $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$ благодаря симметричному расположению метильных групп имеет более низкую T_c (—70°C), чем полипропилен.

Еще более значительное влияние на T_c оказывают полярные атомы и группы, поскольку они существенно усиливают межмолекулярные взаимодействия и снижают гибкость полимерных цепей. Поэтому полихлоропрен $(-CH_2-CCl=CH-CH_2-)_n$ переходит в стеклообразное состояние при более высокой температуре (—40°C), чем полиизопрен, а поливинилхлорид $(-CH_2-CHCl-)_n$ — при более высокой температуре (+80°C), чем полипропилен. При симметричном расположении полярных заместителей их влияние частично компенсируется, и гибкость цепей возрастает, вследствие чего T_c поливинилиденхлорида $(-CH_2-CCl_2-)_n$ составляет —17°C.

Для статистических сополимеров двух или большего числа мономеров температура стеклования обычно закономерно меняется с изменением состава, и ее приблизительно можно рассчитать

по формуле Фокса:

$$1/T_c = \omega_1/T_{c1} + \omega_2/T_{c2} + \omega_3/T_{c3} + \dots,$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ — массовые доли звеньев различного типа в сополимере; $T_{c1}, T_{c2}, T_{c3}, \dots$ — температуры стеклования соответствующих гомополимеров.

Ниже приведены T_c (в °C) сополимерных бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков, полученных при разной дозировке мономеров:

СКС-10	—69	СКН-18	—46
СКС-30	—51	СКН-26	—34
СКС-50	—19	СКН-40	—19
СКС-70	+15		

Для полимеров сетчатого строения T_c всегда выше, чем для линейных полимеров, и на ее значение решающее влияние оказывает плотность цепей сетки. При умеренных степенях сшивания ($M_c > 1000$) справедливо соотношение:

$$T_c^c \approx T_c^l + 3,9 \cdot 10^4 \cdot M_c^{-1},$$

где T_c^c и T_c^l — температуры стеклования сетчатого и линейного полимеров.

При меньших значениях M_c наблюдается более существенное повышение T_c , обусловленное резким снижением сегментальной подвижности.

При действии на стеклообразный полимер внешних механических нагрузок перемещение сегментов облегчается, и материал проявляет способность к довольно значительным деформациям (рис. 22). На участке I происходит небольшое упругое деформирование доменов и проходных цепей, и зависимость напряжение — деформация удовлетворительно описывается законом Гука. При достижении определенного напряжения σ_B суммарной энергии теплового движения сегментов и внешнего силового поля становится достаточно для преодоления потенциальных барьеров вращения, и полимерные цепи приобретают способность к конформационным превращениям. В результате на участке II материал претерпевает значительное деформирование, приводящее к

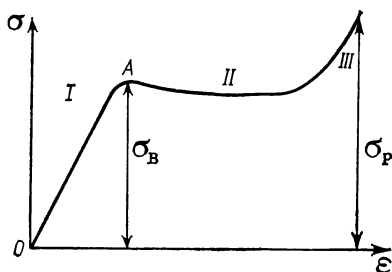


Рис. 22. Типичная зависимость напряжение — деформация для стеклообразного полимера.

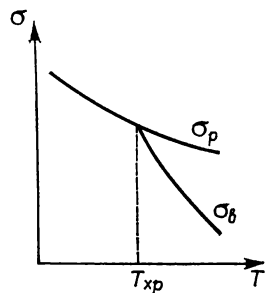


Рис. 23. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности σ_B и разрушающего напряжения σ_P для стеклообразного полимера.

ориентации макромолекул в направлении действия силы и реорганизации надмолекулярной структуры. Если в любой точке этого участка снять внешнее напряжение, образец сохранит приданную ему форму, но полностью восстановит исходные размеры при нагревании выше T_c . В этой связи явление получило название *вынужденной эластичности* (соответственно σ_v — предел вынужденной эластичности). На участке III ориентированный полимер деформируется вновь в соответствии с законом Гука до достижения разрушающего напряжения σ_r , приводящего к разрыву образца.

При понижении температуры испытания энергия теплового движения сегментов уменьшается, и для проявления вынужденной эластичности необходимы более высокие значения σ_v . Одновременно наблюдается повышение и разрушающего напряжения; при температуре хрупкости σ_v становится равным σ_r (рис. 23), и полимер разрушается как хрупкое тело, не проявляя способности к значительным деформациям. Следовательно, стеклообразные полимеры способны к вынужденно-эластическим деформациям в температурном интервале $T_{xp} - T_c$. Температурный интервал вынужденной эластичности колеблется в широких пределах в зависимости от химического строения полимеров:

	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{xp}, ^\circ\text{C}$	$T_c - T_{xp}, ^\circ\text{C}$
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат	100	10	90
Поливинилхлорид	80	-90	170

2.3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

Способность полимерных цепей к конформационным превращениям и другим видам молекулярного движения приводит к тому, что в стационарных условиях система находится во флуктуационном равновесии. Любое изменение внешних условий нарушает это равновесие, и в полимерном теле начинаются процессы перестройки, продолжающиеся до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние. Подобные процессы, вызванные тепловым движением кинетических единиц, получили название *релаксационных*, и их скорость характеризуется *временем релаксации* τ .

Обычно релаксационный процесс хорошо описывается экспоненциальным уравнением:

$$Y = Y_0 \exp(-t/\tau),$$

где Y_0 и Y — начальное и текущие значения какого-либо параметра полимера; t — время с начала действия возмущающего фактора.

Рассмотренные выше температурные переходы в аморфных полимерах свидетельствуют, что в полимерном теле возможны молекулярные движения различных по размерам и подвижности кинетических элементов. Естественно, что при постоянной температуре каждому типу кинетических элементов соответствует свое

время релаксации, поэтому полимеры характеризуются определенным набором (спектром) времен релаксации ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$), и более точно уравнение релаксации следует представить в виде:

$$Y = Y_1 \exp(-t/\tau_1) + Y_2 \exp(-t/\tau_2) + \dots$$

О наборе времен релаксации, характерных для полимера в определенных температурных условиях, можно судить по виду непрерывного спектра, представляющего собой функцию распределения времен релаксации: $H = f(\ln \tau)$. Расчет $H(\ln \tau)$ проводят с использованием функций распределения различного вида, обнаруживающих на графических зависимостях максимумы, соответствующие определенным временам релаксации (рис. 24). Легко видеть, что спектр времен релаксации очень похож на температурную зависимость механических потерь аналогичного полимера (см. рис. 19), и обозначаемые теми же буквами релаксационные процессы обязаны своим происхождением тем же типам молекулярного движения.

Для наполненного сетчатого эластомера при обычной температуре наиболее характерными и заметными являются следующие релаксационные процессы: α -процессы с временами релаксации τ_1 в пределах $10^{-1} - 10^{-5}$ с, связанные с перемещением сегментов полимерных цепей; λ -процессы с временами релаксации τ_2 в пределах $10^2 - 10^4$ с, связанные с перегруппировкой элементов надмолекулярной структуры; ϕ -процессы с временами релаксации τ_3 в пределах $10^5 - 10^6$, обусловленные перемещениями частиц наполнителя как узлов физической сетки; δ -процессы с временами релаксации τ_4 в пределах $10^7 - 10^9$ с, вызванные перестройкой химических связей в узлах сшивания и полимерных цепях.

Первые два процесса относятся к быстрой и медленной стадиям физической релаксации и характеризуются близкими энергиями активации (примерно 50—55 кДж/моль); последний процесс — это уже химическая релаксация, имеющая значительно более высокую энергию активации (до 125 кДж/моль); ϕ -процессы занимают промежуточное положение (энергия активации ~ 75 кДж/моль), что свидетельствует о наличии как физических, так и химических связей полимера с поверхностью активного наполнителя.

В реальных условиях эксплуатации или физико-механических испытаний полимерных материалов наиболее заметны процессы медленной физической релаксации. Возможность проявления

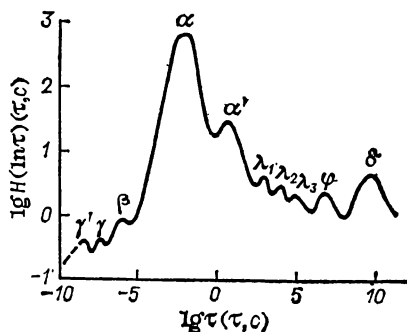


Рис. 24. Непрерывный спектр времен релаксации наполненного сетчатого высокоэластичного полимера.

этого релаксационного процесса определяется соотношением τ и продолжительности воздействия внешнего фактора t . При длительном действии внешней силы $t \gg \tau$ и реализуются все виды релаксационных процессов; перестройка структуры развивается довольно полно, и состояние системы приближается к равновесному. Наоборот, при очень кратких периодах внешнего воздействия (или при высокой его частоте), когда $t \ll \tau$, перестройка структуры практически не успевает реализоваться, и релаксационные процессы не проявляются. Наиболее заметны процессы релаксации при $t \approx \tau$, что чаще всего наблюдается в высокоэластическом состоянии полимеров.

Для каждого из времен релаксации температурная зависимость выражается формулой:

$$\tau = B \exp (E_a/kT),$$

где B — постоянная, зависящая от объема релаксирующего элемента структуры; E_a — энергия активации процесса перестройки; k — константа Больцмана.

Следовательно, варьируя температуру, можно в значительных пределах менять времена релаксации полимера и соответственно набор релаксационных процессов, реализуемых при действии данной внешней силы. Так, при понижении температуры до T_c и ниже τ возрастает настолько, что становится невозможной сегментальная подвижность, и даже при медленном изменении нагрузки соблюдается условие $t \ll \tau$, никаких перестроек структуры не происходит, и полимер проявляет свойства твердого тела (*структурное стеклование*). Аналогичного поведения полимера можно достичь, не снижая температуры, а повышая частоту воздействия внешней силы, когда в результате уменьшения t вновь соблюдается соотношение $t \ll \tau$ и перестройка вновь не успевает совершаться (*механическое стеклование*, см. рис. 20).

Таким образом, релаксационные свойства полимеров определяются соотношением t и соответствующих τ , и неважно, каким путем достигнуто это соотношение — изменением температуры или скорости (частоты) воздействия внешней силы. Информация, получаемая о релаксационных свойствах полимера, идентична при исследовании в широком диапазоне частот воздействия внешней силы при постоянной температуре или при постоянной частоте воздействия внешней силы, но в определенном температурном интервале. Это позволило сформулировать принцип *температурно-временной эквивалентности* (или *суперпозиции*) со следующими из него зависимостями. Александровым и Лазуркиным предложено уравнение:

$$\lg (t_0/t) = \beta (10^3/T_0 - 10^3/T),$$

где t_0 и t — времена воздействия силы; T_0 и T — температуры, при которых деформация уменьшается при охлаждении в 2 раза; β — постоянная.

Важной характеристикой аморфных полимеров является отношение времен релаксации при данной температуре T и какой-то температуре отсчета T_s :

$$a_T = \tau_T/\tau_{T_s}$$

Величина a_T прежде всего отражает температурную зависимость коэффициента внутреннего трения, от которого зависит скорость конформационных превращений. Зависимость a_T от температуры выражается уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри (ВЛФ):

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)},$$

где C_1 и C_2 — эмпирические константы.

Если в качестве температуры отсчета выбрать $T_s = T_c + 50$, то при температурах от T_c до $T_c + 100$ для широкого класса полимеров, их растворов и даже стеклющихся жидкостей справедлива универсальная функция:

$$\lg a_T = -8,86 \cdot \frac{T - T_s}{101,6 + (T - T_s)}.$$

При выборе в качестве T_s температуры стеклования уравнение ВЛФ приобретает вид:

$$\lg a_T = -17,44 \cdot \frac{T - T_c}{51,6 + (T - T_c)}.$$

Используя уравнения Александрова — Лазуркина и ВЛФ, экспериментальные данные, полученные для полимера в сравнительно узком интервале температур и частот воздействия внешней силы, можно экстраполировать до более широких границ изменения этих внешних факторов.

С учетом релаксационных процессов взаимосвязь между напряжением, деформацией и временем для полимеров носит сложный характер. В общем виде суммарная деформация ϵ складывается из трех составляющих:

$$\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вз} + \epsilon_{пл}.$$

Упругая деформация $\epsilon_{упр}$ обусловлена искажением валентных углов, межатомных расстояний, т. е. теми же причинами, что в любом твердом теле, развивается практически мгновенно и является полностью обратимой. Высокоэластическая деформация $\epsilon_{вз}$ связана с изменениями конформаций цепей и надмолекулярной организации полимера, тоже является обратимой, но в отличие от упругой, развивается не мгновенно, а имеет релаксационную природу. Пластическая деформация $\epsilon_{пл}$ вызвана перемещением макромолекул друг относительно друга и является необратимой (течение материала).

Сочетание различных видов деформации в одном материале приводит к тому, что полимеры принято относить к *вязкоупругим* телам.

В статических условиях релаксационные процессы в высокоэластических полимерах можно рассмотреть в двух вариантах. Если образец мгновенно доведен до какого-то значения деформации ϵ , и затем она поддерживается постоянной ($\dot{\epsilon} = \text{const}$), то в результате перестройки структуры происходит постепенное падение

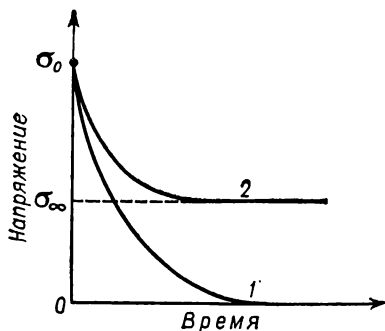


Рис. 25. Релаксация напряжения в растянутом линейном (1) и сетчатом (2) полимерах.

напряжения в материале, т. е. наблюдается *релаксация напряжения*.

В полимере линейного строения макромолекулы связаны только флуктуационной сеткой физических узлов. В условиях действия внешнего напряжения распад отдельных узлов сетки делает возможным перемещение макромолекул друг относительно друга, и возникновение новых узлов сетки происходит уже между менее напряженными цепями. Вследствие подобных актов перестройки напряжение постепенно снижается и в пределе стремится к нулю (рис. 25, кривая 1). Изменение напряжения во времени описывается уравнением Максвелла:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-t/\tau),$$

где σ_0 — напряжение в начальный момент процесса.

Уравнение соответствует наиболее простой модели вязкоупругого тела, представляющей собой последовательное соединение упругого элемента (идеальной пружины с модулем упругости E) и вязкого элемента — демпфера (тела, погруженного в идеальную жидкость с вязкостью η). Суммарная деформация модели Максвелла складывается из двух составляющих:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{пл.}}$$

При мгновенном растяжении модели сразу деформируется пружина, а затем вследствие течения жидкости в демпфере происходит ее постепенное сокращение. Упругая деформация в любой момент времени связана с напряжением законом Гука ($\sigma = E\epsilon_{\text{упр}}$) и ее изменения пропорциональны изменениям напряжения:

$$\frac{d\epsilon_{\text{упр}}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}.$$

Изменение пластической деформации может быть выведено из закона Ньютона для течения жидкости в демпфере: $\sigma = \eta \dot{\epsilon}$. Так как скорость течения $\dot{\epsilon}$ есть не что иное, как изменение деформации в единицу времени, можно записать:

$$\frac{d\epsilon_{\text{пл}}}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}.$$

Поскольку в рассматриваемых условиях $\epsilon = \text{const}$:

$$\frac{d\epsilon_{\text{упр}}}{dt} + \frac{d\epsilon_{\text{пл}}}{dt} = 0.$$

Суммируя изменения отдельных составляющих деформации, получаем дифференциальное уравнение релаксации напряжения:

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0.$$

Разделяя переменные и интегрируя от 0 до t и от σ_0 до σ_t , получаем уравнение Максвелла:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где $\tau = \eta/E$.

В эластомерах сетчатого строения процессы физической релаксации не могут нарушить систему межмолекулярных химических связей, и хотя перестройка флуктуационных физических узлов происходит так же, как в линейном полимере, напряжение стремится не к нулю, а к какому-то равновесному значению σ_∞ , значение которого определяется плотностью химически сшитых цепей сетки (см. рис. 25, кривая 2). Процесс релаксации сетчатых эластомеров достаточно точно описывается уравнением Кольрауша:

$$\sigma_t = \sigma_\infty + \sigma_0 \exp(-t/\tau)^K,$$

где K — поправка, учитывающая отклонения реальных материалов от модели (при $K = 1$ выражение для релаксирующей части напряжения становится идентичным уравнению Максвелла).

При другом варианте анализа релаксационных процессов в эластомерах на образец действует какое-то постоянное напряжение ($\sigma = \text{const}$), а во времени меняется деформация, поэтому такой случай называют *релаксацией деформации*. Из трех составляющих деформации упругая развивается мгновенно, изменения пластической следуют из закона Ньютона, а для вывода уравнения для высокоэластической деформации необходимо вновь обратиться к модели.

Релаксационное развитие деформации хорошо иллюстрирует модель Кельвина — Фогта, состоящая из параллельно и жестко соединенных упругого и вязкого элементов. При действии на такую модель внешней силы деформации пружины, демпфера и общая одинаковы: $\epsilon = \epsilon_{\text{упр}} = \epsilon_{\text{пл}}$, а напряжение распределяется между упругим и вязким элементами: $\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\text{пл}}$. В начальный момент времени все напряжение воспринимает демпфер, а по мере развития деформации модели все большая часть напряжения приходится на пружину, и при полном нагружении упругого элемента процесс деформации прекращается. В соответствии с законами Гука и Ньютона можно записать:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{упр}} &= E\epsilon_{\text{упр}} = E\epsilon, \\ \sigma_{\text{пл}} &= \eta \dot{\epsilon} = \eta \frac{d\epsilon_{\text{пл}}}{dt} = \eta \frac{d\epsilon}{dt}.\end{aligned}$$

Суммируя эти выражения, получаем дифференциальное уравнение развития деформации:

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}.$$

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение (с введением вспомогательной переменной $y = \sigma/E - \epsilon$) в пределах от 0 до t , в конечном итоге получаем:

$$\epsilon_t = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

где τ также представляет собой отношение η/E .

Набор реализуемых в каждом конкретном случае составляющих суммарной деформации и их абсолютные значения зависят от природы эластомера, прежде всего от наличия в полимере межмолекулярных химических связей (рис. 26). Как для линейного, так и для структурированного эластомера вначале мгновенно развивается упругая деформация OA . Начиная от точки A , в обоих

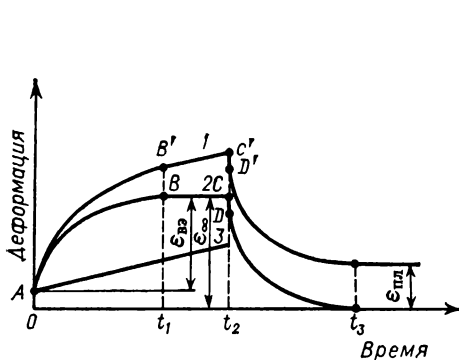


Рис. 26. Зависимость деформации от времени для линейного (1) и сетчатого (2) эластомеров.

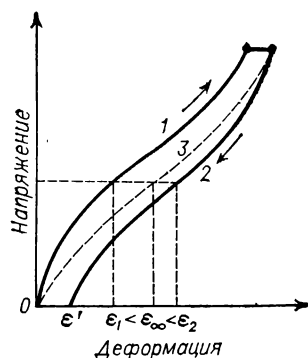


Рис. 27. Петля механического гистерезиса при деформировании эластомеров:

1 — нагружение; 2 — разгрузке; 3 — равновесная кривая.

образцах наблюдается постепенное развитие равновесной высокоэластической деформации (участок AB), но в случае линейного полимера одновременно с этим проявляется и необратимый процесс течения материала, характеризующийся линейным возрастанием деформации во времени (прямая 3). Поэтому для линейного полимера (участок AB') суммарная деформация на этом участке оказывается более высокой. Через время t_1 в сетчатом полимере устанавливается равновесная высокоэластическая деформация ϵ_∞ , а в линейном продолжается процесс течения.

Суммарную деформацию в любой точке кривой $AB'C'$ (линейный полимер) можно представить формулой:

$$\epsilon_t = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{вэ}} + \epsilon_{\text{пл}} = \frac{\sigma}{E_{\text{упр}}} + \frac{\sigma}{E_{\text{вэ}}} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] + \frac{1}{\eta} \sigma t,$$

где $E_{\text{упр}}$, $E_{\text{вэ}}$ и η — модуль упругости, модуль высокоэластичности и вязкость данного полимерного материала.

Для полимера сетчатого строения пластическая деформация отсутствует, поэтому:

$$\epsilon_t = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{вэ}} = \frac{\sigma}{E_{\text{упр}}} + \frac{\sigma}{E_{\text{вэ}}} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right].$$

После снятия нагрузки (время t_2) снова мгновенно исчезает упругая деформация ($CD = C'D' = OA$) и постепенно до нуля релаксирует высокоэластическая. Остаточная деформация линейного образца $\epsilon_{\text{пл}}$ представляет собой пластическую, необратимую, связанную с перемещением макромолекул друг относительно друга. Такие зависимости деформации эластомера от времени получили название *кривых ползучести*, с их помощью можно оценивать соотношение обратимых (упругих и высокоэластических) и необратимых (пластических) деформаций, а также определять времена релаксации.

Для сетчатых полимеров каждому значению напряжения соответствует определенная равновесная деформация ϵ_∞ по величине

не которой из закона Гука можно найти *равновесный модуль упругости* E_{∞} :

$$E_{\infty} = \sigma/\epsilon_{\infty}.$$

До момента установления равновесия деформация образца всегда меньше равновесной ($\epsilon_t < \epsilon_{\infty}$), и, следовательно, модуль упругости материала является величиной переменной и превышает равновесный ($E_t > E_{\infty}$).

При деформации материала в условиях полной завершенности релаксационных процессов зависимость σ — ϵ описывается равновесной кривой (рис. 27, кривая 3).

Явление релаксации деформации проявляется в отставании наблюдаемых значений деформации от равновесных при быстром нагружении материала (кривая 1) и в превышении равновесных значений (кривая 2) при снятии нагрузки. Полученная графическая зависимость деформации от напряжения при нагружении и разгрузении образца получила название *петли механического гистерезиса*. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок ϵ' свидетельствует не только о величине пластических деформаций эластомеров (возникающих при смещениях макромолекул и надмолекулярных структур друг относительно друга), но и о наличии неравновесных конформаций цепей. При длительном хранении образца ϵ' уменьшается, и, когда конформации цепей примут равновесные значения, остаточная деформация будет характеризовать только пластическую деформацию.

Площадь петли гистерезиса представляет собой разность между удельной работой, затраченной на нагружение образца, и работой, произведенной образцом при снятии нагрузки. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергия рассеивания в образце после снятия нагрузки. Вся эта энергия тратится на нагревание образца и активацию различных химических процессов, протекающих в полимере.

Чем медленнее осуществляется деформация образца, тем ближе располагаются кривые нагружения и разгружения, тем меньше площадь петли гистерезиса. Но если скорость нагружения образца очень велика, элементы структуры полимера не успевают перестраиваться, деформация осуществляется только за счет изменения расстояния между атомами, численное значение такой деформации мало, кривые нагружения и разгружения сближаются. Следовательно, площадь петли гистерезиса мала как при очень малых скоростях приложения силы (деформации близки к равновесному значению), так и при очень больших скоростях нагружения (развивающиеся деформации значительно меньше равновесных).

Аналогично при данной скорости деформации площадь петли гистерезиса минимальна при очень низких (деформации значительно меньше равновесных) и очень высоких (деформации близки к равновесным) температурах. Таким образом, в явлении механического гистерезиса существенным является соотношение скоростей внешнего воздействия и времени релаксации системы и

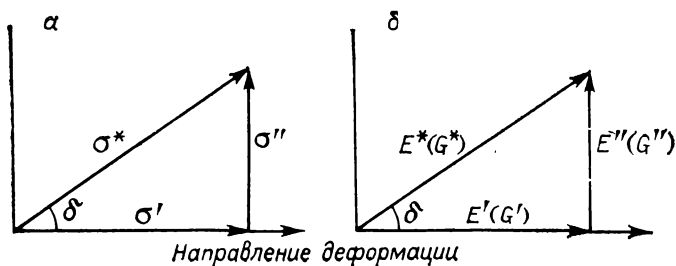


Рис. 28. Векторное изображение составляющих комплексных напряжения (а) и модулей (б) при синусоидальной деформации.

неважно, каким путем достигнуто это соотношение — изменением температуры или скорости воздействия внешней силы, т. е. вновь имеет место проявление принципа температурно-временной эквивалентности.

При нескольких повторных нагружениях образца форма петли гистерезиса меняется, происходит ее смещение по оси деформаций (так как при втором и последующих циклах кривые нагружения исходят не из начала координат), и площадь петли постепенно становится меньше. Сужение петли механического гистерезиса связано прежде всего с ускорением релаксационных процессов в полимере в результате разогревания образца. По мере повышения температуры гистерезисные потери снижаются, а теплоотдача в окружающую среду возрастает, поэтому через несколько циклов устанавливается равновесие, температура материала стабилизируется, и форма петли гистерезиса перестает меняться.

Наибольший практический интерес представляют проявления гистерезиса при динамическом нагружении полимера, когда напряжение изменяется по синусоидальному закону:

$$\sigma = \bar{\sigma} + \sigma_0 \sin \omega t,$$

где $\bar{\sigma}$ и σ_0 — среднее и амплитудное значения напряжения; ω — круговая частота, $\omega = 2\pi f$ (f — число колебаний в единицу времени).

Естественно, что деформация тоже развивается синусоидально, но с некоторым отставанием по фазе на угол δ :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \varepsilon_0 \sin (\omega t - \delta).$$

При векторном изображении этих величин (рис. 28) напряжение можно разложить на две компоненты: совпадающую по фазе с деформацией σ' и направленную перпендикулярно к ней σ'' . Соответственно и модули складываются из двух составляющих — действительного модуля, направленного по вектору деформации E', G' и мнимого (или модуля потерь), направленного под углом 90° E'', G'' . Следовательно, динамический модуль полимера является величиной комплексной, и его можно записать так:

при растяжении, сжатии, изгибе $E^* = E' + iE''$,

при сдвиге, кручении $G^* = G' + iG''$,

где $E^*(G^*)$ — комплексный модуль растяжения (сдвига).

Абсолютное значение комплексного модуля рассчитывается по формуле:

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}; \quad |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}.$$

Гистерезисные потери энергии пропорциональны $\operatorname{tg} \delta$ и эта величина — *тангенс угла механических потерь* — является важной характеристикой поведения полимера при динамическом режиме нагружения. Из рис. 28 легко видеть, что $\operatorname{tg} \delta = E''/E' = G''/G'$, т. е. рассчитывается как отношение мнимой и действительной составляющих комплексного модуля.

Значения действительной и мнимой частей комплексного модуля являются характеристиками вязкоупругих свойств полимера. Действительно, для идеально упругого тела, когда подведенная к нему энергия полностью возвращается при снятии нагрузки, $\operatorname{tg} \delta = 0$ и, следовательно, абсолютное значение комплексного модуля совпадает с его действительной частью. Наоборот, для идеальной жидкости, не способной к обратимым деформациям, вся внешняя энергия рассеивается в материале и переходит в тепловую, следовательно, $E'(G') = 0$ и комплексный модуль становится равным модулю потерь. Таким образом, чем больше $\operatorname{tg} \delta$, тем в большей мере в данном вязкоупругом материале проявляются свойства вязкой жидкости и в меньшей мере — свойства упругого тела.

2.4. ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры сочетают свойства упругого тела и вязкой жидкости, что накладывает отпечаток на их поведение при действии внешних сил. В процессах эксплуатации изделий из полимеров главенствующую роль играют их упругие свойства, а способность рассеивать часть энергии наблюдается как обязательное, но побочное явление. При переработке полимерных материалов, когда получаемому изделию необходимо придать определенную форму, главной составляющей общей деформации должна быть пластическая, т. е. полимер должен проявлять свойства вязкой жидкости, а влияние обратимых деформаций приводит к некоторым сопутствующим эффектам. Наука о деформационных свойствах полимерных материалов называется *реологией полимеров*, хотя часто этот термин понимают в более узком смысле слова как науку о течении полимеров (от греческого *рео* — течь).

В наибольшей мере свойства жидкости присущи линейным полимерам, находящимся в вязкотекучем состоянии, т. е. при температурах, превышающих T_g . Для эластомеров температурный интервал перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние может превышать 100°C , поэтому в условиях переработки (температуры $80\text{--}120^\circ\text{C}$, частоты внешнего силового поля $10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ с}^{-1}$) полного перехода обычно не наблюдается, и, имея вязкость $10^3\text{--}10^4\text{ Па}\cdot\text{с}$, материалы обладают заметными эластическими свойствами.

Процесс течения полимерных материалов существенно отличается от течения низкомолекулярных жидкостей. Течение жидкости — это перемещение отдельных молекул за счет кинетической энергии их движения, которое ориентируется в одном направлении действием внешней силы. Характер течения зависит главным образом от скорости теплового движения молекул и интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

При течении жидкости по каналу вблизи его стенок вследствие сил трения скорость течения близка к нулю, а по мере приближения к центру канала она возрастает, достигая максимума. Напряжение сдвига, вызывающее смещение слоев друг относительно друга σ_τ , связано со скоростью течения $\dot{\gamma}$ законом вязкости Ньютона:

$$\sigma_\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \eta = \sigma_\tau / \dot{\gamma},$$

где η — коэффициент вязкости.

Для большинства низкомолекулярных жидкостей при постоянных значениях температуры и давления $\eta = \text{const}$. Такие жидкости называют *ньютоновскими*.

Течение полимеров — это последовательное перемещение отдельных сегментов, которое обуславливает перемещение центра тяжести всей макромолекулы, т. е. ее движение. Такой характер движения, а также наличие в полимере флуктуационной сетки физических узлов* приводит к *аномалии вязкости*, проявляющейся в ее зависимости от скорости течения. Жидкости, у которых напряжение сдвига изменяется не пропорционально скорости сдвига, называются *неньютоновскими*.

Аномалия вязкости проявляется в полимерах при $\bar{M} > M_{кр}$, т. е. когда макромолекула становится достаточно длинной чтобы реализовался сегментальный механизм ее перемещения. Так, сравнительно низкомолекулярные поликапроамид, полиэтилентерефталат, обладающие к тому же значительной жесткостью цепей ($M_{кр}$ велика), в процессах переработки ведут себя как ньютоновские жидкости, тогда как все каучуки проявляют аномалию вязкости практически во всем диапазоне скоростей сдвига. Основными причинами аномалии вязкости являются: обратимые процессы разрушения — восстановления структуры материала; ориентационные эффекты, связанные с изменением формы макромолекул при течении; единичные акты деструкции химических связей в полимерных цепях.

Изменения вязкости полимера могут происходить и при постоянной скорости течения в зависимости от продолжительности процесса деформации. В состоянии покоя полимер характеризуется определенной надмолекулярной организацией. При течении с постоянной скоростью происходит разрушение межмолекулярных физических взаимодействий флуктуационных областей ближнего порядка, адсорбционных и слабых химических связей полимера с

* В вязкотекучем состоянии время жизни отдельных узлов намного меньше, чем в высокоэластическом, однако их нельзя не учитывать.

поверхностью наполнителя. В связи с релаксационным характером этих процессов вязкость полимера постепенно снижается до какого-то постоянного значения. Материалы, вязкость которых уменьшается в процессе течения, называют *тиксотропными*, и особенно явно тиксотропия проявляется в дисперсных системах, в том числе в наполненных полимерах. Характерно, что по окончании воздействия внешней силы в материале через некоторое время восстанавливается исходная структура, и вязкость приобретает первоначальное значение. Возможен и обратный случай, когда в процессе течения происходит дополнительное структурообразование, и вязкость системы повышается; такое явление называют *реопексией*. Если тиксотропия характерна для большинства полимерных материалов, то реопексия встречается крайне редко.

Значительное превышение длины макромолекулы над ее поперечными размерами приводит к тому, что в процессе течения сегменты, расположенные ближе к центру канала, перемещаются быстрее остальной части макромолекулы. В результате происходит искажение исходных невозмущенных размеров полимерной цепи и разворачивание асимметричного молекулярного клубка так, чтобы его большая ось совпадала с направлением течения. Уменьшение гидродинамического сопротивления при таком ориентационном вытягивании полимерных цепей снижает вязкость системы. Этот процесс также протекает во времени и носит обратимый характер, внося свой вклад в тиксотропные свойства материала.

Процессы изменения структуры материала и ориентации макромолекул, вызванные действием внешней силы, затрудняются и нарушаются тепловым движением сегментов макромолекул. Поэтому, если рассматривать установившееся течение при различных напряжениях сдвига (или скоростях течения), каждым конкретным условиям соответствует свой уровень перестройки струк-

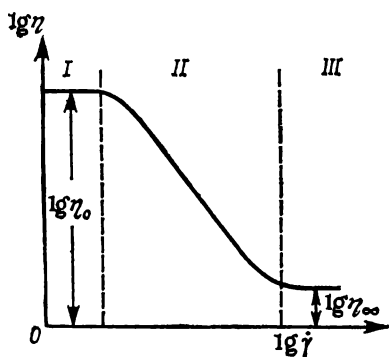


Рис. 29. Зависимость вязкости от скорости течения для вязкотекучего полимера:

I — область наибольшей ньютоновской вязкости; II — область структурной вязкости; III — область наименьшей ньютоновской вязкости.

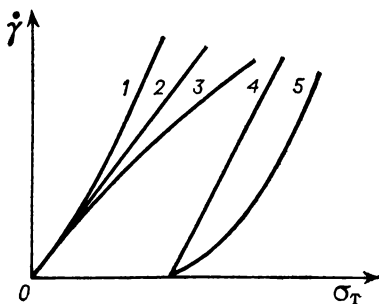


Рис. 30. Кривые течения различных тел:

1 — псевдопластичная жидкость; 2 — ньютоновская жидкость; 3 — дилатантная жидкость; 4 — идеально пластичное тело; 5 — пластичное тело.

туры и ориентации цепей и, следовательно, свое значение вязкости полимера.

Как отмечалось выше, аномалия вязкости чаще всего проявляется в уменьшении вязкости с ростом скорости течения (рис. 29). Однако при очень малых скоростях (и напряжениях) течение полимера происходит без каких-либо изменений его структуры, так как разрушаемые узлы флуктуационной сетки успевают восстанавливаться, а ориентация цепей полностью подавляется тепловым движением. Поэтому вязкость в каких-то пределах изменения $\dot{\gamma}$ и σ_T остается постоянной, и ее называют *наибольшей ньютоновской* вязкостью η_0 . Закон вязкости Ньютона соблюдается и при очень больших скоростях течения, когда исходная структура полностью разрушена и влиянием дезориентирующего действия теплового движения сегментов можно пренебречь. Поскольку вязкость полимера в этих условиях минимальна, ее называют *наименьшей ньютоновской* вязкостью η_∞ .

Практически столь медленное или столь быстрое течение полимеров, когда они проявляют свойства ньютоновских жидкостей, реализовать сложно и нецелесообразно, и в применяемых процессах переработки полимеров вязкость всегда зависит от скорости течения (*эффективная, или структурная* вязкость). В области аномалии вязкости влияние скорости течения на вязкость не одинаково для полимеров различного строения. В координатах $\sigma_T - \dot{\gamma}$ (рис. 30) ньютоновская жидкость описывается прямой 2, котангенс угла наклона которой к горизонтальной оси показывает значение вязкости ($\eta = \sigma_T / \dot{\gamma}$). Очень многие полимеры при повышении напряжения сдвига текут быстрее, чем это следовало бы из закона вязкости Ньютона (кривая 1). Это свидетельствует, что чем выше напряжение сдвига, тем в большей мере происходит распад межмолекулярных связей; такие жидкости называют псевдопластичными. Очень редко встречается случай, когда с ростом напряжения сдвига скорость течения меняется медленнее, чем по закону Ньютона (дилатантная жидкость, кривая 3), очевидно, вследствие упрочнения связей между элементами структуры. Рассмотренные кривые течения исходят из начала координат, т. е. жидкости способны течь при действии любых, сколь угодно малых напряжений. Все эти процессы течения описываются степенным законом течения (уравнение Освальда — де-Вила):

$$\sigma_T = K \dot{\gamma}^n,$$

где K и n — так называемые *реологические константы* материала.

Легко видеть, что при $n = 1$ мы получаем закон вязкости Ньютона. Следовательно, константа K имеет физический смысл вязкости, а n показывает, в какую сторону и как сильно жидкость отклоняется от ньютоновской: для псевдопластичных систем $n < 1$, для дилатантных $n > 1$.

Ряд высоковязких жидкостей не способны течь при действии сколь угодно малых напряжений, для них существует определенное значение напряжения сдвига — предел текучести, до достиже-

ния которого течение не развивается. Такие тела получили название пластичных, причем в идеальном случае (кривая 4) после превышения предела текучести жидкость ведет себя как ньютоновская, в реальных системах (кривая 5) — как псевдопластичная. Пластичными телами являются многие каучуки и резиновые смеси, что свидетельствует о существовании в них достаточно развитой флуктуационной сетки физических узлов, для разрушения которой необходимо достижение определенного напряжения.

Для полимеров различного химического строения аномалия вязкости проявляется не в одинаковой степени, и чтобы ее оценить удобно пользоваться приведенной вязкостью $\eta_r = \eta/\eta_0$ (η — эффективная вязкость, η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость). Поскольку $\eta < \eta_0$, понятно, что, чем меньше значение η_r , тем в большей мере поведение отличается от ньютоновского. Сравнение полимеров по значению приведенной вязкости необходимо проводить в условиях одинаковой интенсивности механического воздействия, поэтому желательно пользоваться приведенной скоростью сдвига $\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0$. Оказалось, что на зависимость между η_r и $\dot{\gamma}_r$ практически не влияет природа полимера (за исключением полимеров с очень узким ММР) и даже температура, и кривая в координатах $\lg \dot{\gamma}_r - \lg \eta_r$ является универсальной температурно-инвариантной характеристикой реологических свойств полимеров.

Снижение вязкости полимеров при повышении температуры следует из самой природы процессов течения. Формально эта зависимость аналогична таковой для низкомолекулярных жидкостей:

$$\eta = A_0 \exp(\Delta H/kT) \exp(-\Delta S/k),$$

где A_0 — константа, характерная для данного полимера; ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия активации вязкого течения.

Для наибольшей ньютоновской вязкости это общее выражение обычно преобразуют, вынося энтропийную составляющую в предэкспоненциальный множитель:

$$\eta_0 = B \exp[\Delta H/(kT)].$$

Значение ΔH зависит от природы полимера и в первую очередь от интенсивности межмолекулярных взаимодействий:

ΔH , кДж/моль	
1,4-цис-Полибутадиен	21
Полиизобутилен	63
Полivinилхлорид	147
Полivinилацетат	252

Учитывая релаксационный характер процессов течения полимеров, температурную зависимость наибольшей ньютоновской вязкости можно представить уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри:

$$\lg \frac{\eta_T}{\eta_{T_s}} = -C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)},$$

где η_T и η_{T_s} — значения η_0 при температуре T и температуре приведения T_s .

Или:

$$\lg \eta_T = \lg \eta_{T_s} - C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)} = C - C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)},$$

где $C = \lg \eta_{T_s}$ (вязкость при температуре приведения) — величина постоянная.

Повышение вязкости с ростом молекулярной массы полимера неоднозначно в различных областях молекулярных масс. Для олигомеров ($\bar{M} < M_{кр}$) наибольшая ньютоновская вязкость пропорциональна среднemasсовой молекулярной массе:

$$\eta_0 = K \bar{M}_w.$$

При значениях $\bar{M} > M_{кр}$ в связи с возникновением флуктуационной сетки межмолекулярных взаимодействий для перемещения макромолекул необходимо затратить существенно большие количества энергии, поэтому с увеличением молекулярной массы вязкость нарастает значительно быстрее. Почти для всех полимеров справедливо соотношение:

$$\eta_0 = K \bar{M}_w^{3.4}.$$

Такое резкое различие в поведении олигомеров и высокомолекулярных соединений позволяет по вязкости ряда полимергомологов легко определить значение $M_{кр}$. Действительно, при построении зависимости $\lg \eta_0 - \lg \bar{M}_w$ получают две прямые с разными углами наклона, пересекающиеся в точке, соответствующей критической молекулярной массе.

Зависимость вязкости полимера от температуры, молекулярной массы и напряжения сдвига подчиняется правилу логарифмической аддитивности:

$$\eta(T, \bar{M}, \sigma_T) = f_1(T) f_2(\bar{M}) f_3(\sigma_T) \quad \text{или} \\ \lg \eta(T, \bar{M}, \sigma_T) = \lg f_1(T) + \lg f_2(\bar{M}) + \lg f_3(\sigma_T).$$

Если говорить о наибольшей ньютоновской вязкости, влияние σ_T отпадает, и тогда обобщенная зависимость принимает вид:

$$\lg \eta_0 = C - C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)} + 3,4 \lg \bar{M}_w.$$

Значения констант C_1 и C_2 определяются выбором температуры приведения, а C — зависит от природы рассматриваемого полимера.

При рассмотрении эффективной вязкости необходимо уже учитывать влияние напряжения сдвига, да и формы зависимостей от T и $\bar{M}_w$ приобретают несколько иной вид. В частности, снижается влияние молекулярной массы полимера, и хотя степенная форма зависимости сохраняется ($\eta = K' \bar{M}_w^\alpha$), величина α занимает промежуточные значения между 1 и 3, 4.

Процессы течения полимеров практически всегда сопровождаются развитием определенной высокоэластической деформации,

релаксационный характер которой прежде всего проявляется в период перехода от покоя к установившемуся течению. Однако и при течении с постоянными параметрами иногда наблюдаются интересные явления, характерные для переработки только полимеров.

Под действием сдвиговых напряжений происходит деформация макромолекул-клубков, и тепловое движение сегментов стремится вернуть им исходные невозмущенные размеры. Такое же противодействие деформации оказывает флуктуационная сетка, обладающая некоторой упругостью. В результате возникают нормальные напряжения, направленные перпендикулярно (по нормали) к сдвиговым (*эффект Вайссенберга*). Так, если поместить вязкотекучий полимер между неподвижным и вращающимся дисками, то в результате действия нормальных напряжений между ними возникает определенное распорное усилие.

Высокоэластическая деформация материала является причиной некоторого увеличения поперечных (разбухание) и уменьшения продольных (усадка) размеров деталей, изготовляемых методами шприцевания, каландрования и т. п. При повышенных скоростях течения может развиваться так называемая эластическая турбулентность, приводящая к появлению шероховатости поверхности струи, выходящей из формующего канала, и даже к значительному искажению ее формы (вплоть до винтообразной).

При одноосном растяжении полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, также развиваются процессы течения, получившего название *продольного*. Многие закономерности сдвигового и продольного течения идентичны (энергии активации вязкого течения, влияние молекулярной массы на вязкость и др.), что свидетельствует об одинаковом молекулярном механизме этих процессов. В то же время при продольном течении достигаются значительно более высокие деформации, и происходит более кардинальное изменение конформаций макромолекул, приводящее к их распрямлению и ориентации. В результате возрастания жесткости полимерных цепей в области неньютоновского течения происходит не снижение вязкости, как при сдвиговом течении, а ее возрастание. При достаточно высоких скоростях течения полимер в изотермических условиях переходит из вязкотекучего состояния в высокоэластическое. В случае достижения высоких степеней ориентации способных кристаллизоваться полимеров происходит ориентационная кристаллизация, если эта возможность исключена, наблюдается ориентационное стеклование, сопровождающееся отверждением полимера*. Эти явления лежат в основе формирования большинства волокон (в том числе из гибкоцепных полимеров), обладающих фибриллярной структурой и повышенной прочностью.

* Подобные процессы возможны при вытягивании струи не только из расплава, но и из раствора волокнообразующего полимера. В ходе ориентационного отверждения растворитель выжимается из струи («вынужденный» синерезис), и переход становится необратимым.

2.5. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры в высокоэластическом состоянии характеризуются возможностью значительных обратимых деформаций, и главной составляющей общей деформации является $\epsilon_{вэ}$. Значительные изменения формы материала обусловлены возможностями конформационных превращений полимерных цепей, поэтому высокоэластическое состояние наблюдается в условиях достаточной сегментальной подвижности, т. е. при температурах, превышающих T_c .

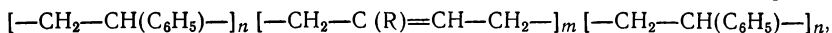
Для полимеров, макромолекулы которых не связаны химически, верхней границей температурного интервала высокоэластического состояния является температура текучести. Однако и при более низких температурах пластические деформации сопутствуют высокоэластическим, и их соотношение определяется продолжительностью воздействия внешней силы (см. рис. 26). Релаксационные процессы приводят в конечном итоге к необратимому изменению формы образца, поэтому невулканизованные каучуки для практического использования в качестве конструкционных материалов непригодны.

Следовательно, для предотвращения необратимого деформирования эластомера необходимо исключить возможность перемещения макромолекул друг относительно друга при сохранении достаточно высокой их гибкости. В большинстве случаев технически ценные эластомеры представляют собой полимеры сетчатого строения, характеризующиеся сравнительно невысокой плотностью цепей сетки (резины). Такие полимеры проявляют высокоэластические свойства в сравнительно широком температурном интервале (от T_c до температуры термической деструкции).

Свойствами резин могут обладать и линейные полимеры определенного химического строения, при этом невозможность перемещения макромолекул обеспечивается только силами физического взаимодействия. Для сохранения достаточно высокой гибкости цепи эти взаимодействия должны быть локализованы на отдельных участках полимерных молекул. В наибольшей мере такое условие выполняется в блоксополимерах, построенных из блоков гибкоцепного и жесткоцепного полимеров.

При повышенных температурах физические связи в жесткоцепных блоках распадаются, и сополимер становится пластичным, что позволяет формировать из него изделия. При понижении температуры сетка физических связей восстанавливается, жесткоцепные участки макромолекул переходят в стеклообразное (или кристаллическое) состояние, и в матрице гибкоцепных блоков образуются отдельные домены коллоидных размеров, играющие роль полифункциональных узлов сетки. Подобные процессы разрушения — восстановления сетчатой структуры материала являются полностью обратимыми, связанными только с температурными воздействиями, и полимеры такого типа получили название *термоэластопластов*.

Типичными представителями термоэластопластов являются трехблочные сополимеры изопрена (или бутадиена) со стиролом:



где R = CH₃ или H; значения *n* и *m* легко регулируются в процессе синтеза блоксополимера.

Полимер диенового углеводорода и полистирол термодинамически несовместимы, поэтому при температурах ниже 100°С (*T_c* полистирола) стеклообразный полистирол формируется в виде мельчайших доменов, выступающих в качестве физических сшивок между макромолекулами и действующих как усиливающий наполнитель, повышающий физико-механические показатели материала. Для достижения оптимальных свойств термоэластопласта необходимо, чтобы на обоих концах макромолекул были полистирольные блоки определенной длины. Это приводит к более совершенной сетчатой структуре (отсутствуют свободные концы гибкоцепных блоков) и формированию доменов необходимых размеров. Так, трехблочные изопрен-стирольные блоксополимеры (*m* = 1300, *n* = 230) по свойствам при комнатной температуре близки к обычно применяемым резинам:

Условная прочность при растяжении, МПа	19
Относительное удлинение при разрыве, %	1180
Относительное остаточное удлинение, %	20

Но температурный интервал работоспособности термоэластопластов уже, чем резин, и они находят широкое применение для изготовления изделий, эксплуатируемых при обычных температурах.

2.5.1. Основы термодинамики высокоэластической деформации

Выше не раз отмечалось, что высокоэластическая деформация полимеров связана с конформационными превращениями, вызванными тепловым движением различных по величине элементов полимерных цепей. При теоретическом рассмотрении процесса деформирования эластомера необходимо оговорить некоторые особенности его структуры. Отметим, что большинство эластомеров неполярны и характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями, поэтому физические связи между цепями намного слабее химических. Для исключения необходимости рассмотрения пластических деформаций, ограничимся сетчатыми эластомерами, причем природа узлов сетки принципиального значения не имеет, важно только, чтобы эти узлы не разрушались в условиях эксперимента. Поэтому обычно анализу подвергают систему химически связанных полимерных цепей при таких продолжительностях деформирования и температурах, когда химическая релаксация еще не происходит.

Важно иметь в виду, что конечное состояние деформированной системы рассматривают в условиях равновесия, т. е. когда и быстрые, и медленные процессы физической релаксации полностью

завершились. Следовательно, в некристаллизующихся эластомерах физические узлы флуктуационной сетки зацеплений, а также отдельные элементы надмолекулярной структуры (тоже имеющие флуктуационную природу) не будут влиять на значения равновесных характеристик материала. Рассмотрение кристаллизующихся или наполненных эластомеров нецелесообразно, так как требует учета более стабильных структур, что сильно усложняет задачу, не внося ничего принципиально нового.

Таким образом, в дальнейшем речь пойдет о неполярном, некристаллизующемся, ненаполненном сетчатом полимере в температурном интервале высокоэластического состояния.

При действии на эластомер внешней механической силы, работа, совершенная над системой $-dA$, согласно первому закону термодинамики, равна изменению внутренней энергии dU и выделившейся в процессе теплоте $-dQ$:

$$-dA = dU - dQ.$$

Поскольку в обратимом изотермическом процессе $dQ = T dS$, можно записать:

$$-dA = dU - T dS^*.$$

При деформировании эластомера возможно некоторое изменение объема образца за счет возникающих нормальных напряжений (по аналогии с эффектом Вайссенберга для вязкотекучего полимера). Поэтому работу внешней силы можно выразить так:

$$-dA = f dl - P dV,$$

где f — внешняя сила (и равная ей упругая сила в эластомере); P — внешнее давление ($P = \text{const}$); dl — изменение длины образца; dV — изменение объема.

Подставляя это выражение в исходное уравнение, получаем:

$$f dl - P dV = dU - T dS \quad \text{или} \\ f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T + P \left(\frac{dV}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T.$$

Изменения объема при деформировании обычно столь незначительны, что вторым членом уравнения (не превышающим 0,001 f) обычно пренебрегают. Следовательно, упругая сила складывается из двух составляющих — энергетической f_U и энтропийной f_S :

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T = f_U + f_S.$$

Относительный вклад этих составляющих в общую упругую силу можно оценить экспериментально по температурной зависимости напряжения, необходимого для достижения одинаковых значений деформации, воспользовавшись следующим выводом.

* Легко видеть, что это выражение аналогично изменению энергии Гельмгольца при $T = \text{const}$: $dF = dU - T dS$; следовательно, работа внешней силы полностью расходуется на повышение энергии системы.

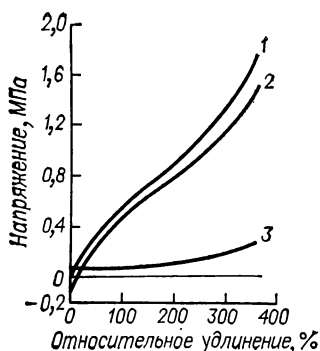
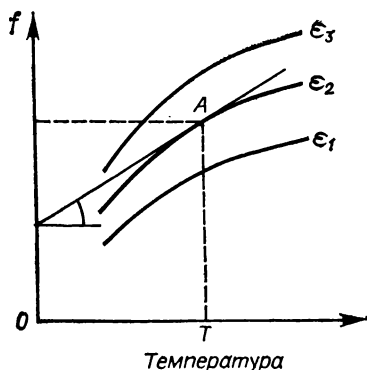


Рис. 31. Схема температурных зависимостей равновесных напряжений f для различных значений деформации $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$.

Рис. 32. Изменение упругой силы и ее составляющих при растяжении эластомера:

1 — суммарная сила; 2 — энтропийный член; 3 — энергетический член.

Согласно второму закону термодинамики, внутренняя энергия всегда состоит из двух частей: свободной (энергии Гельмгольца F) и связанной, равной TS :

$$U = F + TS \quad \text{или} \quad F = U - TS.$$

Дифференцируя это уравнение для неизотермических условий, получаем:

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Поскольку $dU - TdS = -dA$, и если считать, что деформирование происходит без изменения объема (когда $-dA = fdl$), то подставив fdl в это дифференциальное уравнение, получим:

$$dF = fdl - SdT.$$

В частных производных это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S.$$

Свойства частных производных позволяют записать:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \quad \text{или} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$$

Величина $-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ входит в энтропийную составляющую упругой силы, поэтому справедливо соотношение:

$$f_s = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$$

На основе данных эксперимента строят температурные зависимости упругой силы для различных значений деформации (рис. 31). Для известных равновесных значений f и ε находят точку (например, A), и тангенс угла наклона касательной, проведенной через эту точку, представляет собой $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$. Определяют соответствующую точке A температуру и рассчитывают энтропийную составляющую упругой силы; энергетическую составляющую находят как разность $f_u = f - f_s$. Аналогично рассчитывают f и f_s для других значений равновесных

напряжения и деформации, после чего в координатах $f - \epsilon$ можно построить зависимость f , f_v и f_s от удлинения образца (рис. 32).

Из рис. 32 видно, что основной вклад в упругую силу вносит энтропийная составляющая, и при удлинениях свыше 100 % в неполярных эластомерах на ее долю приходится около 85 % суммарного равновесного напряжения*. Для идеального каучука (когда по аналогии с идеальными газом и жидкостью межмолекулярные взаимодействия отсутствуют) упругая сила является полностью энтропийной:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l.$$

Этот вывод является чрезвычайно важным, так как раскрывает природу упругих сил высокоэластичного полимера, показывает принципиальное отличие упругости эластомера от упругости кристаллических тел.

При деформировании твердых кристаллических тел происходит искажение равновесной кристаллической решетки, что приводит к изменению внутренней энергии и возникновению сил противодействия. Высокие значения модулей упругости ($1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ МПа) делают очень незначительными деформации материала, взаимное расположение атомов или молекул практически не меняется, и изменениями энтропии системы можно пренебречь. Следовательно, упругость кристаллов обусловлена почти исключительно энергетическими факторами.

Энтропийная природа упругости высокоэластичных полимеров приводит к росту возникающих упругих сил с повышением температуры (см. рис. 31), и это еще раз подчеркивает кинетический характер процесса, связанного с тепловым движением отдельных элементов макромолекул. В этой связи можно провести аналогию с поведением газа, при сжатии которого в замкнутом объеме возникает упругая сила, полностью обусловленная тепловым движением его молекул. Не случайно модули упругости этих материалов имеют один порядок ($\sim 0,1$ МПа для газа и $0,2-8$ МПа для эластомеров).

Интересно отметить, что для полимеров в высокоэластическом состоянии характерно уникальное сочетание свойств всех трех агрегатных состояний веществ: по механическим и ряду других свойств они являются типичными твердыми телами, по внутренней структуре и определяемым ею свойствам аналогичны жидкостям, а по природе возникающих при деформировании упругих сил идентичны газам.

Потенциальную энергию, возникающую в эластомере в результате растяжения его макромолекул при деформировании, часто называют *высокоэластическим потенциалом* резины W . Естественно, что $dW = -dA = dF$.

* В полярных эластомерах, характеризующихся более интенсивными межмолекулярными взаимодействиями, роль энергетических сил может быть несколько более высокой.

2.5.2. Кинетическая теория высокоэластичности

Вывод об энтропийной природе упругой силы в эластомерах лежит в основе кинетической теории высокоэластичности, основные положения которой были сформулированы в 1934—1936 гг. Куном и независимо от него Марком и Гутом. Теория получила дальнейшее развитие в трудах Джеймса, Уолла, Трелоара и других ученых. В основе теории лежит расчет энтропии идеальной полимерной сетки гибких цепей в исходном равновесном состоянии и после достижения определенной равновесной деформации, что позволило связать упругость образца со свойствами составляющих его макромолекул. Математический аппарат теории основан на следующих допущениях:

1) цепи, образующие сетку, имеют одинаковую контурную длину, т. е. молекулярная масса всех цепей сетки M_c одинакова;
2) энтропия системы равна сумме энтропий отдельных цепей сетки;

3) в исходном состоянии цепи сетки характеризуются невозмущенными размерами, и распределение расстояний между концами цепей описывается функцией Гаусса;

4) объем материала при деформировании не меняется;

5) изменения в проекциях вектора, соединяющего концы цепи сетки, пропорциональным изменениям соответствующих размеров деформируемого образца (принцип аффинной деформации).

Допустим, что на образец действуют внешние напряжения, которые в системе координат могут быть представлены тремя составляющими σ_1 , σ_2 , σ_3 . Эти напряжения вызывают изменение формы образца, и значения деформаций в направлениях соответствующих осей составляют λ_1 , λ_2 и λ_3 *.

Для исходного и деформированного состояний системы на основе функции распределения Гаусса рассчитывают энтропии отдельной цепи сетки S_0 и S и после суммирования их для всех цепей, содержащихся в единице объема материала N , определяют разность энтропий:

$$\Delta S = S - S_0 = -0,5Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3),$$

где k — константа Больцмана.

Поскольку для идеального эластомера $f_U = 0$, высокоэластический потенциал определяется легко:

$$W = - \int dA = T \int dS = -T(S - S_0) \quad \text{или} \quad W = 0,5NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3).$$

Из условия неизменности объема материала следует, что $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$, т. е. из трех деформаций только две могут быть независимыми переменными (например, λ_1 и λ_2 , тогда $\lambda_3 = \lambda_1^{-1}\lambda_2^{-1}$).

* $\lambda = l/l_0$, тогда как ранее применяемая деформация $\epsilon = \Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0 = \lambda - 1$, где l_0 и l — исходная и конечная длина образца по одной из осей.

Однако такие случаи сложнопнапряженного состояния встречаются редко, и обычно по характеру изменения одной из деформаций можно установить, как меняются остальные.

В общем виде любое напряжение можно выразить через высокоэластический потенциал:

$$\sigma_i = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i}$$

и на основе этого легко найти разность любых двух напряжений, например:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \lambda_1 \frac{\partial W}{\partial \lambda_1} - \lambda_3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_3} = NkT (\lambda_1^2 - \lambda_3^2).$$

Например, для простого одноосного растяжения (или сжатия) по оси 1 напряжение $\sigma = \sigma_1$, тогда как $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$; деформация $\lambda = \lambda_1$, а значение других деформаций из условия $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ получаются равными $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$. Подставив эти значения в последнюю формулу, получим:

$$\sigma = NkT (\lambda^2 - \lambda^{-1}).$$

Удобнее пользоваться не истинным напряжением в образце σ , а условным, т. е. силой, отнесенной к площади поперечного сечения недеформированного образца $f = \sigma/\lambda$ (так как площадь поперечного сечения изменяется при растяжении в $\lambda_2 \lambda_3$ раз, т. е. уменьшается пропорционально λ). Следовательно:

$$f = NkT (\lambda - \lambda^{-2}).$$

Из этого уравнения можно вывести значение равновесного начального модуля упругости (высокоэластичности):

$$E_\infty = \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_{\lambda \rightarrow 1} = 3NkT.$$

Поскольку для несжимаемых материалов модуль упругости $E = 3G$ (где G — модуль сдвига), легко видеть, что произведение NkT , входящее во все приведенные уравнения, является модулем сдвига данного материала:

$$G = NkT.$$

Заменив константу Больцмана на газовую постоянную, получим:

$$G = NRT/N_0 = \nu RT = \rho RT/M_c,$$

где N_0 — число Авогадро; ν — плотность цепей сетки (моль/ед. объема).

Интересно отметить, что при малых удлинениях ($\lambda \approx 1$) $\epsilon = \lambda - 1$ становится очень малой величиной, и если в уравнение $\sigma = G(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ подставить $1 + \epsilon$ вместо λ и отбросить, как исчезающе малые, члены высшего порядка, получим:

$$\sigma = 3G\epsilon = E\epsilon,$$

т. е. в этих условиях резина при растяжении подчиняется закону Гука.

Важным следствием из кинетической теории высокоэластичности является прямая пропорциональность равновесного модуля (E_∞ или G_∞) и плотности цепей сетки. Более общей становится эта зависимость с введением поправочного множителя g , так называемого фронт-фактора:

$$G_\infty = g\nu RT.$$

Для малых удлинений, когда действует принцип аффинной деформации, $g=1$, и выражение соответствует выведенному теоретически. При увеличении удлинений фронт-фактор уменьшается и при значительных деформациях $g=0,5$.

Следовательно, равновесный модуль при малых деформациях позволяет судить о плотности цепей сетки эластомера, т. е. оказывается характеристикой не только механических свойств полимера, но и его структуры. Согласно теории химическое строение макромолекул не влияет на поведение эластомера при деформировании, и это понятно, так как все зависимости выведены для идеального каучука. Поэтому кинетическая теория высокоэластичности в своем первом (классическом) варианте не всегда достаточно точно описывает свойства реальных резин.

В частности, для большинства эластомеров экспериментальная кривая условное напряжение — деформация и теоретически рассчитанная по уравнению $f = G(\lambda - \lambda^{-2})$ хорошо совпадают до значений $\lambda \approx 1,3$. Расхождения теории и эксперимента при более высоких удлинениях связаны с рядом причин, из которых наиболее важными являются: трудность достижения равновесных значений деформации при проведении эксперимента и отличие реальных эластомеров от идеального, рассматриваемого в теории.

В какой-то мере достичь большего приближения к условиям равновесия удастся при проведении эксперимента с более мягкими резинами, при повышенных температурах, при использовании набухших образцов, т. е. путем ускорения релаксационных процессов любым способом.

Некоторые отличия реальных эластомеров от идеального достаточно очевидны и в ряде случаев могут быть учтены при расчетах.

1. Еще Флори вскоре после разработки основных положений кинетической теории высокоэластичности установил наличие в реальных сетчатых полимерах различных дефектов, не учитываемых в теории. В частности, реальный эластомер всегда содержит некоторое количество пассивного материала: золь-фракция, цепи конечной длины, замкнутые циклы и т. п. Большинство дефектов такого рода можно учесть, вводя поправочный множитель — долю активных цепей сетки V_a . Для учета свободных концов цепей применима формула Флори:

$$V_a = 1 - 2\overline{M}_c/\overline{M}_n.$$

В более общем случае величина V_a может быть рассчитана по содержанию золь-фракции φ_s в эластомере:

$$V_a = (1 - \varphi_s)^2 (1 - 2\gamma\varphi_s) (1 + \gamma\varphi_s),$$

где γ — коэффициент сшивания.

2. Допущение об одинаковости M_c всех цепей сетки, введенное для упрощения математического аппарата теории, заведомо не соответствует действительности. Поскольку образование поперечных связей при вулканизации каучуков происходит чаще всего по закону случая, реальные полимерные сетки должны состоять из цепей различной длины. Вполне возможно существование очень коротких цепей (несколько звеньев), оказывающихся практически нерастяжимыми. Кроме того, к способным растягиваться, но сравнительно коротким цепям не применима гауссова статистика. Учесть характер ММР цепей сетки для многих случаев возможно, но практически не удастся для различных полимеров предсказать, при какой длине цепь становится гауссовой, а при какой утрачивает растяжимость.

3. Достаточно длинные цепи сетки, подчиняющиеся гауссовой статистике в недеформированном состоянии, по мере удлинения образца становятся все более растянутыми и в пределе могут принять максимально вытянутые конформации. Естественно, что в таких условиях распределение расстояний между концами цепи уже не будет описываться функцией Гаусса. С использованием более сложного математического аппарата негауссово поведение цепей можно учесть, и в таком усовершенствованном варианте формулы для расчета упругой силы позволяют достичь совпадения расчетных данных с экспериментальными вплоть до значений $\lambda = 4 \div 5$.

При более высоких удлинениях значительное распрямление цепей приводит к возникновению в массе эластомера разнонаправленных внутренних напряжений, нарушающих принцип аффинной деформации и не поддающихся теоретическому учету.

4. Имеющие флуктуационную природу сетка физических взаимодействий между макромолекулами и области с упорядоченным расположением цепей не должны быть причиной различий экспериментальных и расчетных результатов (обязательно при условии достижения равновесия!). Однако в ряде эластомеров, особенно содержащих полярные атомы и группы, возможно образование более прочных межмолекулярных связей (например, водородных), не флуктуирующих в ходе релаксационных процессов.

Кроме того, при высокой регулярности химического строения полимерных цепей даже аморфные эластомеры при значительных удлинениях могут кристаллизоваться. Кристаллические структуры, являясь термодинамически устойчивыми, выполняют функции дополнительных узлов сетки, что тоже не учитывается кинетической теорией высокоэластичности. Поэтому не случайно, что склонные к кристаллизации при растяжении каучуки (натураль-

ный, бутилкаучук и т. п.) проявляют значительные отклонения от теоретически предсказываемого поведения.

Несмотря на отмеченные недостатки, кинетическая теория высокоэластичности является одним из наиболее полно разработанных разделов физики полимеров и успешно используется для объяснения и описания свойств эластомеров и установления их пространственной структуры. Однако неуниверсальность классической теории породила массу теоретических и экспериментальных работ, направленных на ее дальнейшее развитие и совершенствование. Было предложено много других, теоретически обоснованных или феноменологических уравнений, связывающих равновесные значения напряжения и деформации со структурными характеристиками материала.

Из выражений, содержащих одну константу, можно отметить уравнение Бартенева — Хазановича, выведенное на основе представлений о поведении сегментов полимерных цепей в механическом поле напряжений. Предположив, что действие внешних сил передается через непосредственное взаимодействие цепей сетки (а не узлов, как в классической теории), авторы вывели иное уравнение для высокоэластического потенциала:

$$W = A(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3),$$

где A — константа, пропорциональная $N^{2/3}$.

Такая форма представления W приводит для одноосного растяжения к формуле:

$$\sigma = A(\lambda - \lambda^{-1/2}).$$

При сравнительно небольших деформациях это уравнение переходит в линейное выражение $\sigma = E_\infty(\lambda - 1)$, т. е. принимает вид уравнения Гука, при этом $E = 3G = 1,5A$. Представляя экспериментальные данные в координатах $\sigma - \epsilon$, по углу наклона начального участка зависимости легко определить значение равновесного модуля высокоэластичности.

Из двухпараметрических уравнений наиболее широкое практическое применение получило уравнение Муни — Ривлина. Здесь высокоэластический потенциал выражается через две константы:

$$W = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2(\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} - 3).$$

Очевидно, что уравнение классической теории высокоэластичности является частным случаем приведенной зависимости (при $C_2 = 0$). Для одноосного растяжения (или сжатия) при такой формулировке W получим:

$$\sigma = 2C_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + 2C_2(\lambda - \lambda^{-2}).$$

Или при использовании условного напряжения:

$$f = 2C_1(\lambda - \lambda^{-2}) + 2C_2(1 - \lambda^{-3}).$$

Простое преобразование уравнения Муни — Ривлина приводит к выражению:

$$f/(\lambda - \lambda^{-2}) = 2C_1 + 2C_2/\lambda.$$

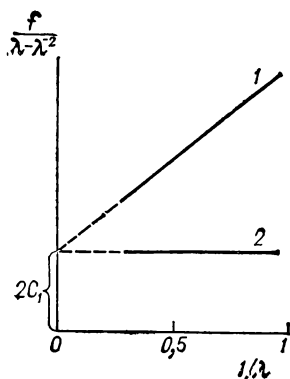


Рис. 33. Типичные зависимости в координатах Муни-Ривлина для сухого (1) и набухшего (2) образцов.

Легко видеть (рис. 33), что при обработке экспериментальных данных в координатах $f/(\lambda - \lambda^{-2}) - \lambda^{-1}$ получается прямая, экстраполяция которой до значения $\lambda^{-1} = 0$ дает величину $2C_1$. Следовательно, константа $2C_1$ соответствует равновесному модулю при бесконечно большом удлинении образца.

Относительно физического смысла константы $2C_2$ нет единого толкования. Характерно, что при испытании набухших образцов константа $2C_2$ уменьшается и при достаточно больших степенях набухания может стать равной нулю (см. рис. 33). Если в общем виде рассматривать константу $2C_2$ как отражение отклонений реального полимера от идеального, то можно отметить, что по мере набухания молекулярное движение в системе становится более свободным.

Общим недостатком рассмотренных статистических теорий высокоэластичности является игнорирование межмолекулярных взаимодействий, хотя вклад энергетической составляющей в упругую силу достигает примерно 15 %. В этой связи дальнейшее развитие теории идет в направлении вывода уравнений, учитывающих межмолекулярные силы, возможные дефекты структуры сетчатого эластомера, негауссово поведение полимерных цепей и т. д. (т. е. создание теории реальных сеток). Несмотря на определенные успехи, пока такой общепризнанной теории нет, и анализ структуры полимерных сеток по равновесным свойствам эластомера проводят на основе упомянутых уравнений (чаще всего уравнения Муни — Ривлина).

Представляется перспективным оценивать число и распределение активных цепей сетки на основе точного знания ее структуры, а не по равновесным свойствам полимера. При рассмотрении процессов разветвления и сшивания макромолекул применяют более тщательно разработанные теории вероятности. Весьма плодотворным оказалось использование теории ветвящихся процессов, когда образование сетчатого полимера представляется в виде вероятностного дерева, рост и ветвление которого подчиняется определенным законам вероятности. Усредненные характеристики системы получаются при рассмотрении ансамбля таких ветвящихся деревьев.

Такой подход позволяет учесть влияние некоторых факторов (например, ММР исходного линейного и образующегося сетчатого эластомеров), оценить вероятность побочного процесса циклообразования и т. п., и получить обобщенные закономерности, связывающие структуру и свойства полимера. Работы в этом направлении требуют точного знания кинетики протекающих про-

цессов сеткообразования, привлечения сложного математического аппарата и проведения громоздких расчетов, но с использованием современной вычислительной техники такие задачи становятся разрешимыми.

2.5.3. Статистическая теория набухания сетчатых полимеров

Теория набухания сетчатых полимеров близко примыкает к кинетической теории высокоэластичности, во-первых, потому что теоретическое рассмотрение процесса набухания основано на тех же предположениях о строении полимерных сеток и конформационном поведении отдельных цепей, и во-вторых, вследствие возможности определения структуры сетчатого полимера по данным о его набухании.

Молекулы полимера (линейного) и растворителя сильно различаются по размерам и подвижности, поэтому при контакте этих веществ во всех случаях первоначально происходит процесс односторонней диффузии низкомолекулярного соединения в высокомолекулярное. В результате объем образца полимера значительно возрастает (иногда в 10—25 раз), но сохраняются его однородность и целостность. Степень набухания α [в % (масс.)] можно охарактеризовать по количеству поглощенного растворителя:

$$\alpha = 100 (g_n - g_0)/g_0,$$

где g_0 и g_n — масса образца до и после набухания.

Часто пользуются коэффициентом объемного набухания Q и обратной ему величиной объемной доли полимера в набухшем образце φ_1 (иногда обозначаемой в литературе v_r):

$$Q = \varphi_1^{-1} = 1 + \frac{g_n - g_0}{g_0} \frac{\rho_1}{\rho_2},$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности полимера и растворителя*.

Уже на начальных этапах процесса набухания ($\alpha < 50\%$) происходит сольватация полимера растворителем, что приводит к существенному ослаблению флуктуационной сетки физических связей между макромолекулами. Вследствие этого появляется возможность более полной реализации гибкости полимерных цепей (пластификация полимера), и в ряде случаев жесткоцепные полимеры в набухом состоянии проявляют высокоэластические свойства.

По мере увеличения степени набухания время жизни физических связей становится все меньше, а расстояние между полимерными цепями — все больше, и постепенно начинается диффузия макромолекул в растворитель. Дальнейшее поведение системы зависит от качества растворителя. При использовании хоро-

* Здесь и далее индекс 1 относится к полимеру, а индекс 2 — к растворителю.

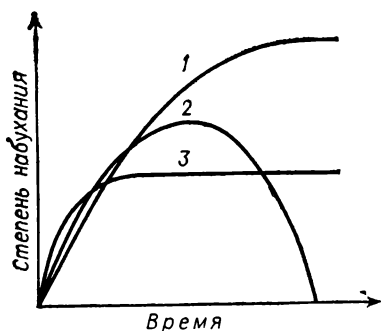


Рис. 34. Кинетические кривые набухания полимеров:

1 — медленное, но значительное набухание; 2 — неограниченное набухание; 3 — быстрое, но небольшое набухание.

ших растворителей ($\chi_1 < 0,5^*$) процесс протекает вплоть до полного растворения полимера, поэтому набухание называют неограниченным (кривая 2 на рис. 34). Для плохих растворителей ($\chi_1 > 0,5$) полное растворение возможно только при

незначительных концентрациях полимера, в остальных случаях через некоторое время достигается равновесие, и система остается двухфазной: одну фазу составляет насыщенный раствор полимера в растворителе, другую — предельно набухший полимер. Таким образом, набухание оказывается ограниченным (кривая 3 на рис. 34), и равновесная степень набухания определяется качеством растворителя, температурой, а также соотношением полимер — растворитель. При изменении внешних условий равновесие сдвигается, например, при повышении температуры повышается взаимная растворимость веществ, и в пределе полимер может полностью перейти в раствор.

Для полимеров сетчатого строения растворение в принципе невозможно, поэтому набухание всегда оказывается ограниченным (кривая 1 на рис. 34), и в конечном итоге достигается равновесная для данных условий степень набухания Q_p . Скорость набухания, а также величина Q_p зависят от многих факторов, среди которых важнейшими являются качество растворителя, температура, физическое состояние полимера, плотность химически связанных цепей сетки; в меньшей мере на кинетику набухания влияют размеры и геометрическая форма образцов. Часть макромолекул, не связанных с общей массой сшитых цепей (золь-фракция), при использовании хороших растворителей экстрагируется из полимера. При этом чем выше плотность химических связей между макромолекулами, тем меньше содержание золь-фракции и тем ниже равновесная степень набухания геля.

Набухание сетчатого полимера (растворение растворителя в полимере), как любой самопроизвольный процесс, протекает с уменьшением энергии Гиббса G :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0.$$

* Параметр взаимодействия полимера и растворителя χ_1 , введенный в теории растворов Флори-Хаггинса, складывается из двух составляющих: энтропийной ($\chi_s \approx 0,32 \div 0,34$) и энергетической ($\chi_u = V_2(\delta_2 - \delta_1)^2/RT$, где V_2 — молярный объем растворителя, δ_1 и δ_2 — параметры растворимости полимера и растворителя). Хорошими растворителями для полимеров обычно являются вещества, близкие по химической природе, поэтому плотности энергии когезии (а следовательно, и $\delta = \sqrt{PEK}$) для них практически одинаковы, и параметр χ_1 имеет минимальное значение, соответствующее χ_s .

Аналогично меняется парциальная молярная энергия Гиббса каждого компонента — его химический потенциал μ :

$$\Delta\mu_i = \Delta H_i - T \Delta S_i < 0.$$

Равновесная степень набухания соответствует минимальным значениям G и μ , поэтому при достижении равновесия $\Delta G = 0$ и $\Delta\mu = 0$.

Изменения энергии Гиббса обусловлены тремя причинами: изменением внутренней энергии (которое при допущении неизменности объема при смешении равно изменению энтальпии ΔH), увеличением энтропии в результате смешения компонентов и уменьшением энтропии цепей сетки за счет их изотропного растяжения при набухании.

При близкой химической природе полимера и растворителя вклад энергетической составляющей очень незначителен, процессы набухания протекают атермически ($\Delta H \approx 0$), и изменения энергии Гиббса зависят преимущественно от энтропийных факторов. Если при этом считать, что структура смешиваемых веществ и структура смеси совершенно подобны, то энтропия смешения определяется только числом возможных способов размещения молекул в пространстве, и ее называют комбинаториальной $\Delta S_{\text{комб}}$. Для атермического процесса Флори и Хаггинс вывели значение комбинаториальной энтропии смешения:

$$\Delta S_{\text{комб}} = -R (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2),$$

где n_1 и n_2 — количества молей компонентов; φ_1 и φ_2 — объемные доли полимера и растворителя.

В более общем случае (при неатермических процессах) необходимо дополнительно рассмотреть некомбинаториальную энтропию смешения $\Delta S_{\text{некомб}}$, связанную с взаимодействиями между молекулами растворителя и полимерными цепями, нарушающими совершенно случайное расположение молекул. В этом случае энтропия смешения выражается как сумма:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}}.$$

Поэтому для неатермических процессов растворения Флори предложил понятие остаточного химического потенциала $\Delta\mu_i^R$, который включает энтальпию смешения и некомбинаториальную энтропию смешения:

$$\Delta\mu_i^R = \Delta H_i - T \Delta S_{i \text{ некомб}}.$$

Учитывая это, для химического потенциала можно записать:

$$\Delta\mu_i = \Delta H_i - T (\Delta S_{i \text{ комб}} + \Delta S_{i \text{ некомб}}) = \Delta\mu_i^R - T \Delta S_{i \text{ комб}}.$$

Рассматривая процесс набухания сетчатого полимера, Флори и Ренер рассчитали комбинаториальную парциальную энтропию смешения для растворителя:

$$\Delta S_{2 \text{ комб}} = -R [\ln (1 - \varphi_1) + \varphi_1 + vV_2 (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f)],$$

где ν — плотность цепей сетки эластомера; f — функциональность узлов сетки; V_2 — молярный объем растворителя.

Для остаточного химического потенциала растворителя ими получено выражение:

$$\Delta\mu_2^R = RT\chi_1\varphi_1^2.$$

Следовательно, для $\Delta\mu_2$ можно записать:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_2 &= RT\chi_1\varphi_1^2 + RT [\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \nu V_2 (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f)] = \\ &= RT [\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1\varphi_1^2 + \nu V_2 (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f)].\end{aligned}$$

Учтя, что при достижении равновесного набухания $\Delta\mu_2 = 0$, получим известное уравнение Флори — Ренера:

$$\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1\varphi_1^2 + \nu V_2 (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f) = 0$$

или в более удобной для определения плотности цепей форме:

$$\nu = - \frac{\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1\varphi_1^2}{V_2 (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f)}$$

Уравнение Флори — Ренера дает хорошее согласование с экспериментом для сетчатых эластомеров при сравнительно высоких степенях набухания ($\varphi_1 < 0,25$). Теория равновесного набухания позволяет по величине φ_1 сравнительно просто определить плотность цепей сетки (если известен параметр χ_1) или, наоборот, для эластомеров с известным значением M_c рассчитать величину χ_1 . Параметр взаимодействия полимер — растворитель очень чувствителен к изменениям химического строения полимера, поэтому в большинстве случаев значения χ_1 , найденные для линейного полимера, невозможно использовать применительно к сетчатым. Более того, для резин из одного и того же каучука, полученных с разными вулканизующими агентами, параметры χ_1 могут существенно различаться. Например, при набухании вулканизатов этилен-пропиленового каучука в бензоле значения χ_1 линейно зависят от величины φ_1 по-своему для различных типов вулканизующих агентов:

Дикумилпероксид	$\chi_1 = 0,493 + 0,26\varphi_1$
Сера + ускорители	$\chi_1 = 0,513 + 0,18\varphi_1$

В то же время для системы натуральный каучук — бензол параметр $\chi_1 = 0,42 \div 0,43$ в широком интервале плотностей цепей сетки.

Поэтому, прежде чем использовать данные равновесного набухания для расчета структуры сетчатого эластомера, необходимо найти зависимость параметра χ_1 от плотности цепей сетки. Для этого исследуют несколько образцов с различной степенью сшивания, и в условиях равновесного набухания определяют величины φ_1 и ν (по равновесному модулю при растяжении или сжатии, чаще всего с использованием уравнения Муни — Ривлина). Далее по уравнению Флори — Ренера рассчитывают значения χ_1 , что позволяет найти зависимость $\chi_1 = f(\varphi_1)$.

Таким образом, значения ν , полученные по данным равновесного набухания, оказываются тождественными значениям, рассчитанным на основе кинетической теории высокоэластичности, и эти методы нельзя считать независимыми.

2.6. ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Механическая прочность характеризует способность тел противостоять разрушающему действию внешних механических сил. Условия воздействия внешних сил чрезвычайно многообразны, поэтому на практике используют различные количественные характеристики прочностных свойств полимеров. Так, для одноосного растяжения наиболее фундаментальными характеристиками являются условная прочность при растяжении σ_r (напряжение в расчете на исходное сечение образца, вызывающее разрыв материала) и предельная деформация при разрыве ϵ_r . Эти величины определяют при растяжении образцов с постоянной скоростью нагружения (или деформирования) вплоть до их разрушения, и поскольку процесс завершается быстро, σ_r можно назвать кратковременной прочностью.

При использовании полимеров в качестве конструкционных материалов такие критические условия недопустимы, и обычно на изделия постоянно или периодически действуют нагрузки σ , существенно меньшие, чем σ_r . Однако и в таких условиях в полимере протекают необратимые изменения структуры, приводящие к постепенному уменьшению его механической прочности*, и когда она снизится до значения внешнего напряжения, происходит разрушение материала. Продолжительность времени от момента нагружения до разрыва образца τ называют *долговечностью материала*. Знание зависимости долговечности от напряжения и температуры чрезвычайно важно для конструирования изделий из полимеров.

Механические свойства определяются не только химическим строением полимерных цепей, но и такими молекулярными параметрами, как ММР, средняя молекулярная масса, плотность цепей сетки, подвижность сегментов, а также различиями в надмолекулярной организации. Это приводит к существенному влиянию условий переработки на прочностные характеристики получаемых изделий.

При рассмотрении природы и характера процессов, протекающих при разрушении полимеров, следует учитывать наличие двух факторов, обуславливающих сплошность материала: флуктуационной сетки физических узлов и химических связей в полимерных цепях. В зависимости от природы полимера и внешних условий (температура, скорость нагружения и т. п.) ответственными за разрушение могут оказаться оба или какой-либо один тип

* Ухудшение свойств полимера при действии постоянного напряжения называют *статической усталостью*, а при динамических нагрузках — *утомлением*.

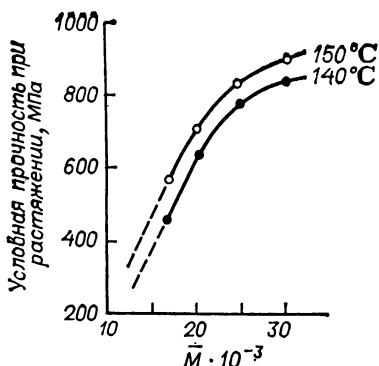


Рис. 35. Влияние молекулярной массы и температуры вытяжки поликапроаида на условную прочность волокна при растяжении.

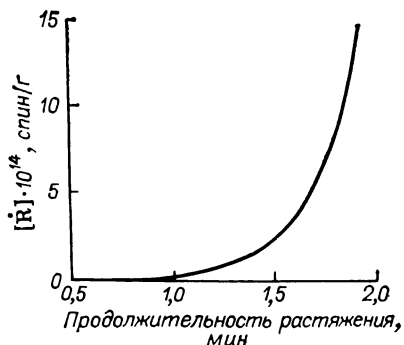


Рис. 36. Типичная кинетическая кривая образования свободных радикалов при растяжении капронового волокна с постоянной скоростью нагружения.

связей, и в зависимости от этого меняется кинетика и механизм всего процесса.

В случае линейных аморфных полимеров со слабыми межмолекулярными взаимодействиями разрушение чаще всего связано с релаксационными процессами перестройки сетки физических узлов. При этом материал сильно и необратимо деформируется (течет), и процесс называют *пластичным разрывом*. При низких температурах и (или) высоких скоростях нагружения, когда перемещение участков макромолекул или элементов надмолекулярной структуры не может вывести полимерную цепь из-под действия внешней силы, могут происходить и разрывы химических связей.

При деформировании полимеров в условиях, когда невозможно перемещение элементов надмолекулярной структуры и макромолекулы не могут менять свои конформации, полимер ведет себя как твердое упругое тело, разрушаясь при очень небольших значениях удлинений. Такой разрыв, называемый *хрупким*, характерен для высокоориентированных волокон, а также для изотропных полимеров при температурах ниже $T_{хр}$. Естественно, что при этом происходит разрыв преимущественно химических связей полимерных цепей, и процесс хорошо описывается кинетическими уравнениями, характерными для химической деструкции полимера.

Для того, чтобы произошел разрыв макромолекулы, а не перемещение ее в массе материала, необходимо, чтобы суммарная прочность межмолекулярных взаимодействий вдоль цепи была выше прочности химической связи. Это достигается только в достаточно высокомолекулярных системах, и чем выше молекулярная масса полимера, тем выше его прочностные характеристики (рис. 35).

В большинстве случаев разрыв связей происходит гомолитически с образованием свободнорадикальных активных центров на

концах цепей (рис. 36), которые могут инициировать вторичные реакции деструкции. В ряде случаев возможна ионизация макромолекул, что приводит к понижению прочности химических связей и облегчает распад цепи на макроион и свободный макрорадикал.

Напряжение, вызывающее разрыв полимера, всегда существенно ниже суммарной прочности разрушенных химических связей, что прежде всего обусловлено особенностями структуры материала и кинетическим характером разрушения. В любом реальном полимерном материале имеются микродефекты структуры, вблизи которых чаще всего и возникает очаг разрушения. Дефекты могут быть связаны с неоднородностью молекулярного строения или надмолекулярной организации, неравномерным распределением компонентов материала и т. д. Статистическое распределение микродефектов в массе полимера приводит к зависимости его прочностных характеристик от размеров испытуемого образца, а также к определенному разбросу (в соответствии с функцией ошибок Гаусса) показателей при испытании серии однотипных образцов.

Разрушение твердого полимера в соответствии с современной кинетической концепцией рассматривается как результат постепенного накопления микротрещин, приводящего к образованию одного или нескольких очагов разрушения. При этом разрыв химических связей происходит не непосредственно под действием внешней силы, а вследствие тепловых флуктуаций энергии в полимере, вызывающих в межатомных связях усилия, сравнимые с их прочностью. Действительно, в результате теплового движения в полимере имеют место существенные флуктуации энергии химических связей (тем чаще, чем выше температура). При отсутствии внешней силы этот процесс в большинстве случаев оказывается обратимым и не приводит к разрушению материала (хотя возможно ухудшение его свойств). В условиях деформирования полимера такие акты распада связей облегчаются внешней энергией, а обратный процесс становится невозможным из-за разделения образующихся макрорадикалов. Напряжение, воспринимавшееся разрушенной полимерной цепью, перераспределяется между соседними макромолекулами, повышая их напряженность и вероятность аналогичного термофлуктуационного распада.

Продолжительность процесса разрушения (долговечность материала τ) связана с напряжением σ и температурой T уравнением Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/kT],$$

где τ_0 — константа, по величине близкая к периоду собственных колебаний атомов (10^{-12} — 10^{-13} с); U_0 — энергия активации процесса термодеструкции полимера; γ — коэффициент, отражающий уменьшение энергии активации с ростом напряжения.

Коэффициент γ показывает степень неоднородности распределения напряжений в материале и тот объем, в котором происходит единственный термофлуктуационный акт разрушения. Для идеальных бездефектных тел значения γ должны быть примерно

одинаковыми и равными $\sim 10^{-23}$ см³ (объем атома). Практически γ в десятки раз превосходит это значение и отношение $\gamma/10^{-23}$ можно рассматривать как коэффициент перенапряжения.

В соответствии с уравнением Журкова зависимости $\lg \tau - T^{-1}$ (при $\sigma = \text{const}$) и $\lg \tau - \sigma$ (при $T = \text{const}$) линейны, и это подтверждается экспериментально на примерах хрупкого разрушения большого числа полимеров в определенном интервале температур и напряжений. Однако при расширении температурного интервала или при повышении напряжения зависимости отклоняются от линейных, что может быть связано с температурной зависимостью энергии активации процесса.

При температурах, превышающих $T_{\text{хр}}$, даже в твердых полимерах процессы разрушения неизбежно сопровождаются значительным деформированием материала. Развитие деформаций связано с перемещением различных по величине кинетических элементов, поэтому процесс разрушения можно назвать термофлуктуационно-релаксационным. Зависимость времени релаксации от температуры и приложенной нагрузки (см. стр. 46) описывается уравнением, по форме совпадающим с уравнением Журкова. Но деформирование, связанное с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия, и разрушение, обусловленное распадом химических связей, — это физически разные кинетические процессы, одновременно имеющие место в нагруженном полимерном теле. Соотношение скоростей этих процессов определяет характер разрушения материала (хрупкое или пластичное).

Деформирование полимера приводит к заметной ориентации макромолекул в направлении растяжения, что существенно меняет структуру и механические свойства материала. Скорость ориентации зависит от температуры, определяющей внутреннюю вязкость системы. С изменением соотношения скоростей нагружения и развития процесса ориентации меняется характер температурной зависимости прочности полимеров. В целом, условная прочность при растяжении с ростом температуры снижается, однако в определенном интервале температур, когда ориентационные явления оказывают значительное влияние на прочностные характеристики полимера, зависимость $\sigma_p = f(T)$ оказывается аномальной. Эффект упрочнения полимера за счет ориентации особенно заметен, если значительная деформация вызывается малыми растягивающими напряжениями, т. е. в условиях, когда скорость деформирования достаточно высока, а скорость разрушения минимальна.

Изменения структуры полимера при деформировании делают неприменимым уравнение Журкова для описания процесса разрушения, главным образом из-за различий в значениях коэффициента γ , тогда как энергия активации U_0 остается неизменной:

	$\gamma \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$	$U_0, \text{ кДж/моль}$
Поликапроамид	128	190
изотропный		
Поликапроамид	20	190
высокоориентированный		

В плоскости разрастающегося очага разрушения площадь поперечного сечения образца уменьшена, поэтому истинные напряжения, деформации и степень ориентации материала здесь выше, чем в других областях полимера. Следовательно, фактически разрушение происходит в полимере со структурой, отличающейся от исходной.

Разрушение полимеров в высокоэластическом состоянии имеет свою специфику благодаря очень высоким деформациям, предшествующим разрыву. Для линейных эластомеров характерен пластичный разрыв, так как отсутствие химических связей между макромолекулами и высокая скорость релаксационных процессов практически сводят к нулю вероятность разрыва химических связей. Разрушение эластомеров сетчатого строения неизбежно связано с деструкцией химических связей, как межмолекулярных, так и в основных полимерных цепях. При этом характер разрушения в значительной мере зависит от плотности цепей сетки, ибо этот параметр структуры определяет значение модуля упругости и, следовательно, деформируемость полимера. Разрушение сильно сшитых полимеров, не способных к большим удлинениям, имеет много общего с хрупким разрывом. Аналогично разрушаются и мягкие вулканизаты при малых деформациях, но процесс этот медленный, так как равновесные напряжения малы.

Разрушению сетчатого эластомера в условиях значительных деформаций предшествуют заметные изменения его структуры. Общим для всех эластомеров является так называемое «размягчение» при растяжении, проявляющееся в снижении модуля упругости и твердости в процессе деформирования или при повторных деформациях. Облегчение повторной деформации полимера (эффект Патрикеева-Маллинза) связывают с релаксационным процессом перестройки структуры под влиянием напряжения. Кроме того, размягчение происходит за счет разрушения наиболее слабых химических связей сетки, в том числе связей полимер — наполнитель. Эти процессы, приводящие к уменьшению долговечности материала, в основном являются обратимыми, и через какое-то время «отдыха» долговечность почти достигает исходного значения, что свидетельствует о восстановлении разрушенных структур.

Противоположное влияние на механическое поведение резин оказывают явления ориентации макромолекул при деформировании. В случае эластомеров регулярного строения ориентация облегчает процессы кристаллизации, что приводит к дополнительному упрочнению материала (самоусиление). В силу этого вулканизаты кристаллизующихся каучуков обладают высокими прочностными свойствами даже без введения усиливающих наполнителей.

В области малых напряжений и деформаций благодаря конкурирующему влиянию процессов молекулярной ориентации и размягчения часто наблюдается экстремальная зависимость $\lg t$ — $\lg \sigma$, проходящая через минимум и максимум (рис. 37), более ярко

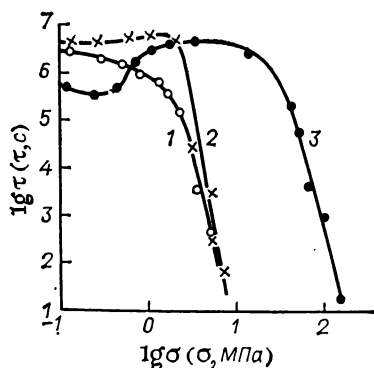


Рис. 37. Логарифмическая зависимость долговечности τ от напряжения σ для ненаполненных вулканизатов каучуков:

1 — СКБ; 2 — СКМС-30АРКМ-15; 3 — НК.

выраженные для кристаллизующихся каучуков. При значительных напряжениях, вызывающих большие скорости деформирования, процессы ориентации и кристаллизации не успевают развиваться, и характер разрыва приближается к хрупкому.

Основным условием достижения высоких значений прочности и долговечности сетчатых эластомеров является равномерное распределение напряжений между отдельными полимерными цепями. Этому способствует узкое молекулярно-массовое распределение цепей сетки, т. е. максимально равномерное расположение узлов сетки вдоль макромолекул. При статистически протекающих процессах структурирования эластомеров этого достичь трудно, поэтому задача синтеза регулярно построенных сеток остается актуальной.

Зависимость механических свойств материала от плотности сшивания оказывается значительно сложнее предсказываемой теоретически. Согласно линейной зависимости модуля упругости от плотности цепей сетки (см. стр. 66), следует ожидать повышения прочности эластомера с ростом ν . Такой ход зависимости наблюдается только при малых степенях сшивания, когда увеличение числа узлов сетки подавляет пластичное течение, но не препятствует ориентации макромолекул. При значительных степенях сшивания ориентация (и возможная кристаллизация) затрудняется, что приводит к снижению прочности эластомеров. Следовательно, для каждого типа резин имеется оптимальная степень вулканизации, обеспечивающая максимальную прочность материала*.

Прочностные характеристики эластомеров определяются не только числом и характером распределения межмолекулярных химических связей, но и их природой. Так, серные вулканизаты натурального каучука оказываются почти вдвое прочнее пероксидных, что связано с различными энергиями полисульфидных и углерод-углеродных поперечных связей. Если прочность связей в узлах сетки такова же, как в основных цепях, при растяжении эластомера процесс разрушения начинается при небольших деформациях, и усиливающий эффект ориентации не проявляется. При наличии слабых (лабильных) связей между макромолекулами в наиболее напряженных местах происходит их перегруппи-

* Полимеры, имеющие более высокие значения условной прочности при растяжении, не обязательно более долговечны.

ровка, и становятся возможными значительные деформация и ориентация полимера. Такими лабильными связями принято считать полисульфидные, ионные, водородные и т. д.

Согласно современным воззрениям, наиболее высокими прочностными показателями обладают сетчатые эластомеры, содержащие набор межмолекулярных связей различной энергии, когда лабильные связи обуславливают релаксацию местных перенапряжений, а прочные препятствуют разрушению при больших деформациях.

Введение в эластомеры активных наполнителей расширяет набор связей различной энергии в сетчатом материале, так как на поверхности твердых частиц происходят не только адсорбционные явления, но и образуются более прочные связи. Кроме того, важную роль играет облегчение молекулярной ориентации полимера вблизи твердой поверхности, что особенно важно в случае неспособных кристаллизоваться эластомеров. Наконец, усиливающее действие наполнителей может быть связано со стерическими препятствиями при разрастании очагов разрушения.

2.7. АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

Адгезией называют молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел. На адгезионных свойствах полимеров основано их применение в качестве клеев, покрытий, герметиков и т. д., явления адгезии играют существенную роль в наполненных и армированных полимерных материалах, при изготовлении сложных, многокомпонентных изделий. Контакт двух твердых тел не может обеспечить такого сближения поверхностей, при котором развивались бы достаточно интенсивные молекулярные взаимодействия. Поэтому для создания адгезионного соединения один из материалов должен быть достаточно пластичным, текучим (*адгезив*), тогда как другой может быть твердым (*субстрат*).

Количественно адгезию обычно оценивают по удельной силе (или работе) разрушения адгезионного соединения, т. е. по *адгезионной прочности*. Разрушение адгезионного соединения развивается по термофлуктуационному механизму и имеет кинетическую природу, поэтому на адгезионную прочность большое влияние оказывают различные факторы, не имеющие отношения к адгезии (форма и размеры образцов, условия приложения внешней нагрузки, деформационные свойства обоих материалов и т. д.). Адгезионная прочность может отождествляться с адгезией только при разрушении с бесконечно малой скоростью бездефектного адгезионного соединения, что практически невыполнимо, следовательно, не надо путать понятия адгезии и адгезионной прочности.

При соединении двух частей одного и того же материала говорят об *аутогезии*, или *самослипании*. Явления аутогезии играют чрезвычайно важную роль в процессах переработки полимерных материалов, так как обеспечивают их монолитность при

обработке в смесительном оборудовании, позволяют собирать изделия сложной конфигурации из отдельных деталей и т. п. При достаточно длительном контакте в зоне соединения восстанавливается структура, характерная для данного полимера, и прочность в этой области становится равной когезионной прочности материала.

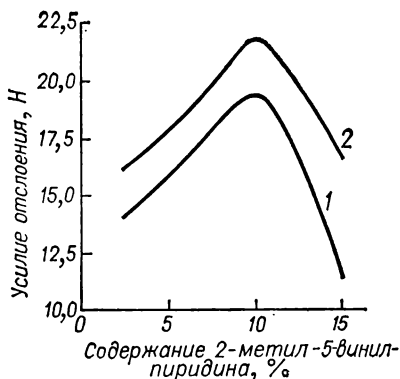
Существует более десятка теорий, объясняющих природу адгезии с различных точек зрения. Первоначально решающую роль отводили механическому заклиниванию адгезива в микродефектах, неровностях и порах на поверхности субстрата (*механическая теория*). В отдельных случаях, например при контакте полиэтилена с пористой поверхностью анодированного алюминия или в адгезионных соединениях полимер — волокнистый материал (нити, ткани), эти факторы могут играть существенную роль, но механические зацепления сами по себе без достаточно интенсивного взаимодействия между компонентами соединения не могут обеспечить высокой адгезионной прочности.

В ряде систем адгезив — субстрат заметную роль играют силы электростатического притяжения, что послужило основой *электрической теории* адгезии, согласно которой на границе соприкосновения двух разнородных материалов образуется двойной электрический слой. При отслаивании адгезива от субстрата (так же, как при раздвижении обкладок конденсатора) возникает разность потенциалов, возрастающая с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до какого-то предела, после чего происходит разряд. Электрические явления, сопровождающие разрушение адгезионного соединения (электризация поверхностей, появление в некоторых случаях лавинного электрического разряда, сопровождающегося свечением и треском и т. д.), наблюдаются только при совершенно сухих образцах и при достаточно высоких скоростях расслаивания. Поскольку электрические явления могут быть следствием разрушения адгезионного соединения, не всегда удается правильно оценить вклад электростатических взаимодействий в адгезионные свойства полимера.

Наиболее обоснованной в настоящее время признается *молекулярная (адсорбционная) теория*, которая рассматривает адгезию как молекулярную связь между соприкасающимися поверхностями разнородных материалов. В зависимости от природы адгезива и субстрата возможен широкий спектр межфазных связей — от ван-дер-ваальсовых до химических. Для достижения высокой адгезионной прочности желательно образование наиболее прочных связей (химических), но необходимы и более слабые, лабильные связи, способствующие перераспределению напряжений в адгезионном соединении. В этой связи важно, чтобы адгезив и субстрат содержали способные к взаимодействию функциональные группы. Обычно зависимость адгезионной прочности от содержания активных групп имеет экстремальный характер (рис. 38), что связано с недостаточной высокой гибкостью полимерных цепей полярного адгезива.

Рис. 38. Зависимость прочности связи в системе вискозный корд — латексно-смоляной адгезив — резина от содержания 2-метил-5-винилпиридина в латексе.

Содержание резорциноформальдегидной смолы в адгезиве: 1 — 10 ч. (масс.); 2 — 20 ч. (масс.).



Действие молекулярных сил не ограничивается поверхностью соприкосновения, в результате чего меняется структура граничных слоев адгезива и субстрата. Полимер, связанный с твердой поверхностью, проявляет необычные, более высокие механические свойства, а субстрат в области контакта становится более деформируемым. Следовательно, молекулярные силы определяют не только энергию активации процесса разрушения, но и воздействуют на адгезионную прочность косвенно, меняя структурно-деформационные и релаксационные свойства граничных слоев.

Адгезионная прочность определяется не только энергией и концентрацией межфазных связей, но и полнотой молекулярного контакта. Силы межмолекулярного взаимодействия проявляются только на малых расстояниях ($< 0,5$ нм), не достигаемых сразу после приведения поверхностей в соприкосновение. Поэтому установлению молекулярного контакта в случае вязкопластичных адгезивов предшествуют процессы течения полимера и диффузии макромолекул к поверхности субстрата. Микрореологическая концепция развития молекулярных контактов рассматривает зависимости адгезионной прочности от температуры и давления формирования адгезионного соединения, продолжительности контакта и т. п. Так, адгезионная прочность при отслаивании A_0 достаточно точно может быть рассчитана по формуле:

$$A_0 = \frac{p_k t_k \exp(\alpha)}{A \exp(U/RT_k)} v^n \exp(U_a/RT_p),$$

где p_k , T_k и t_k — давление, температура и продолжительность контакта; α — параметр, характеризующий реологические свойства полимера; U — энергия активации вязкого течения; v , T_p и U_a — скорость, температура и энергия активации разрушения адгезионного соединения; A и n — константы.

Следовательно, любые факторы, повышающие гибкость макромолекул адгезива, облегчающие их перемещение к поверхности субстрата, способствуют достижению более высоких значений адгезионной прочности.

Развитие молекулярного контакта адгезива (жидкая фаза) с твердой поверхностью субстрата связано также с термодинамическим сродством этих материалов. Смачивание поверхности субстрата адгезивом — важнейший фактор, определяющий совершенство адгезионного соединения, зависит от соотношения поверхностных натяжений адгезива и субстрата ($\gamma_{ж}$ и $\gamma_{т}$). Достаточно

высокая адгезионная прочность может быть достигнута только при $\gamma_{\text{ж}} < \gamma_{\text{т}}$, когда смачивание происходит наиболее полно и имеет место самопроизвольное увеличение площади контакта материалов.

В системах полимер — полимер сродство материалов обычно оказывается высоким, поэтому диффузионные процессы могут протекать достаточно глубоко, вплоть до исчезновения границы между адгезивом и субстратом, что лежит в основе *диффузионной теории* адгезии. Вообще, диффузия — один из эффективных способов достижения молекулярного контакта между полимерами. Если молекулы адгезива диффундируют в субстрат на глубину 0,5—1,0 нм, то площадь молекулярного контакта возрастает в 3—5 раз, при этом суммарное значение сил межмолекулярного взаимодействия может превысить энергию химических связей. В таких системах адгезионная прочность становится выше прочности одного из компонентов адгезионного соединения, и разрушение происходит не по поверхности контакта, а по более слабому материалу (когезионный разрыв).

Для оценки возможности образования такого переходного слоя необходимо учесть два фактора: кинетический — молекулярную подвижность в условиях контакта полимеров — и термодинамический — их совместимость в данных условиях. По мере сближения химической природы полимеров адгезива и субстрата улучшается их термодинамическая совместимость, достигая максимума при использовании одного и того же материала (аутогезия). Однако заметная адгезионная прочность может достигаться и между несовместимыми полимерами, что связано с возможностью локальной диффузии (сегментальной растворимости). Согласно современным представлениям, в полярных полимерах всегда имеет место микронеоднородность структуры, вызванная ассоциацией более полярных участков макромолекул. Поэтому при контакте полимеров, значительно различающихся по химической природе, неполярные сегменты макромолекул адгезива могут диффундировать в области пониженной полярности субстрата и наоборот. Естественно, что с увеличением различий в полярности полимеров уменьшаются возможности локальной диффузии, и адгезионная прочность снижается. Так, по прочности связи с неполярным полиэтиленом синтетические каучуки можно расположить в ряд:

$$\text{СКБ} > \text{СКС-30} > \text{СКН-18} > \text{СКН-26} > \text{СКН-40}.$$

При наличии четкой границы раздела в составе адгезионного соединения вероятность когезионного разрушения всегда меньше, чем адгезионного. Разрастание очага разрушения в массиве полимера в большинстве случаев связано с разрывом химических связей, тогда как тот же процесс по межфазной поверхности их разрыва не требует. Кроме того, в зоне контакта материалов могут действовать такие ослабляющие факторы, как неполнота контакта адгезива и субстрата, присутствие посторонних примесей,

обладающих поверхностной активностью, концентрация напряжений, обусловленная различием деформационных характеристик материалов и т. п.

Таким образом, при разработке соединения, обладающего высокими адгезионными свойствами необходимо учесть многие факторы, влияющие на адгезионную прочность. Среди них наиболее явными и важными являются: наличие чистой и развитой поверхности соприкосновения материалов, обеспечение максимальной полноты их контакта (реология, смачивание, диффузия) и создание набора межфазных связей различной энергии (в том числе химических).

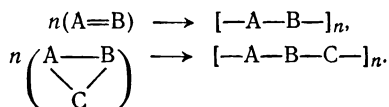
Глава I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакции полимеризации лежат в основе промышленного получения большинства крупнотоннажных каучуков общего и специального назначения, термоэластопластов и других полимеров.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Полимеризация — это реакция образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру. Мономеры, участвующие в полимеризации, содержат либо кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $N=C=O$ и т. д.), либо циклические группировки (чаще всего гетероциклы). Реакции образования макромолекул в общем виде можно представить следующими схемами:

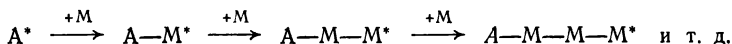


Наибольшее распространение в промышленности синтетического каучука получили диеновые и этиленовые мономеры: бутadiен, изопрен, хлоропрен, этилен, пропилен, изобутилен, стирол, α -метилстирол, акрилонитрил, винилиденхлорид и др.

Процесс полимеризации состоит из трех элементарных стадий: образования активных центров (инициирование), роста и обрыва цепи.

В зависимости от природы активного центра различают *радикальную*, *ионную* (катионную или анионную) и *ионно-координационную реакции полимеризации*. В первых двух случаях активный центр представляет собой свободный радикал или ион соответственно, в последнем — поляризованный комплекс.

Стадия роста цепи в большинстве случаев протекает как цепная реакция, особенностью которой является одновременное развитие кинетической и материальной цепей. В каждом акте взаимодействия активного центра с молекулой мономера образуется более высокомолекулярный активный центр такой же природы:



В результате многократных актов присоединения формируется полимерная цепь, тогда как число активных центров на этой стадии не меняется.

Число присоединившихся звеньев n , называемое *степенью полимеризации*, является мерой длины материальной цепи. Под длиной кинетической цепи понимают число элементарных актов присоединения, инициированных одним активным центром.

По радикальному механизму полимеризуются исключительно мономеры, содержащие кратные связи $C=C$, и рост цепи является гомолитической реакцией. В ионных процессах полимеризации наряду с такими мономерами могут принимать участие и соединения, содержащие другие типы кратных связей или циклические группировки. При этом реакции роста цепей состоят в гетеролитическом раскрытии кратной связи или цикла.

Обрыв материальной цепи может происходить по двум принципиально различным механизмам. Если одновременно с остановкой роста макромолекулы происходит гибель активного центра, то имеет место *обрыв кинетической цепи*. Возможна также остановка роста макромолекулы с одновременным переносом активного центра на другую частицу (молекулу мономера, растворителя, полимерную цепь и т. д.). При этом кинетическая цепь сохраняется, и такие реакции получили название *переноса* (или *передачи*) *цепи*. Если при полимеризации не протекают реакции переноса цепи, каждый активный центр приводит к образованию одной макромолекулы, т. е. длина кинетической цепи соответствует степени полимеризации. При наличии реакции переноса кинетическая цепь оказывается значительно длиннее материальной.

Некоторые реакции полимеризации протекают практически без обрыва кинетической цепи вплоть до полного превращения мономера. Образовавшиеся макромолекулы содержат на концах активные центры и могут вновь присоединять молекулы мономера при его дополнительном введении в систему (*живущие полимеры*).

Кинетика образования макромолекул характеризуется константами скоростей отдельных стадий процесса: k_1 — иницирования, k_2 — роста цепей, k_3 — обрыва кинетических цепей. Их соотношения определяют не только суммарную скорость полимеризации, но и молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, а также природу концевых групп.

При радикальной полимеризации обычно $k_1 \ll k_2$, и суммарная скорость процесса лимитируется скоростью иницирования. Поэтому несмотря на то, что макромолекулы достигают высоких значений молекулярной массы в течение нескольких секунд, для достижения высокой степени превращения мономера часто требуется несколько часов, поскольку концентрация растущих макромолекул в системе оказывается весьма низкой (не более 10^{-5} моль/м³). При многих ионных процессах полимеризации $k_1 \gg k_2$, вследствие чего концентрация активных центров высока (до 0,1—1,0 моль/м³) и ионная полимеризация в целом протекает быстрее радикальной.

1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Согласно законам термодинамики, самопроизвольное протекание реакции возможно, если изменение энергии Гиббса ΔG отрицательно. Энергия Гиббса при температуре T равна:

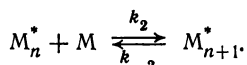
$$G = H - TS,$$

где H — энтальпия; S — энтропия системы.

При полимеризации

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\text{полимера}} - G_{\text{мономера}} = \\ &= (H_{\text{полимера}} - H_{\text{мономера}}) - T(S_{\text{полимера}} - S_{\text{мономера}}) = \Delta H - T \Delta S.\end{aligned}$$

При $\Delta G = 0$ в системе устанавливается равновесие:



При этом скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_2 [M_n^*] [M] = k_{-2} [M_{n+1}^*].$$

Константу равновесия можно представить соотношением:

$$K_p = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[M_{n+1}^*]}{[M_n^*] [M]}.$$

При достаточно высоких степенях полимеризации $[M_n^*] = [M_{n+1}^*]$ и тогда $K_p = [M]^{-1}$.

Таким образом, условием установления равновесия полимеризации $\rightleftharpoons$ деполимеризация является наличие определенной равновесной концентрации мономера, абсолютное значение которой зависит от температуры процесса.

Установление равновесия означает, что $\Delta H = T \Delta S$; температура, соответствующая этому условию, называется *предельной температурой полимеризации* $T_{\text{пр}}$:

$$T_{\text{пр}} = \Delta H / \Delta S = \Delta H / (\Delta S^\circ + R \ln [M]),$$

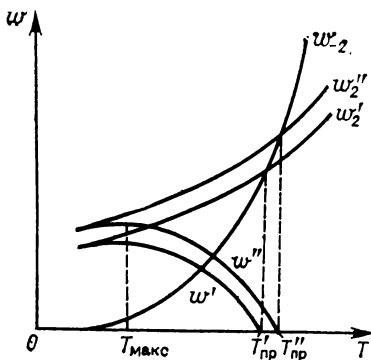
где S° — энтропия полимеризации в стандартном состоянии при единичной концентрации мономера.

Ниже приведены предельные температуры полимеризации для ряда мономеров в зависимости от фазового состояния мономера (I) и полимера (II):

	$T_{\text{пр}}, \text{ K}$	I	II
Стирол	670	Жидкость	Аморфный
Этилен	624	Газ	Кристаллический
Пропилен	510	»	»
Изобутилен	448	Жидкость	Аморфный
α -Метилстирол	340	»	»

Приведенные значения $T_{\text{пр}}$ показывают, что для изобутилена и α -метилстирола деполимеризация возможна уже при довольно низких температурах.

Рис. 39. Температурные зависимости прямой (ω'_2 и ω''_2), обратной (ω_{-2}) и брутто- (ω' и ω'') скоростей полимеризации.



Чем выше концентрация мономера, тем больше скорость роста цепи в расчете на один активный центр (удельная скорость роста цепи $\omega''_2 > \omega'_2$ при концентрациях мономера $[M]_2 > [M]_1$ соответственно). На рис. 39 приведены зависимости удельных скоростей роста цепи от температуры. Удельная скорость деполимеризации ω_{-2} зависит только от температуры реакции, точки пересечения кривой $\omega_{-2} = f(T)$ с кривыми $\omega_2 = f(T)$ определяют предельные температуры полимеризации, которые возрастают с повышением концентрации мономера ($T''_{пр} > T'_{пр}$). Результирующая скорость процесса ω , равная $\omega_2 - \omega_{-2}$, обнаруживает максимум при $T_{\max}$; при установлении равновесия скорости прямой и обратной реакций равны и $\omega = 0$.

Имеется несложное уравнение, позволяющее предсказать температуру, при которой скорость полимеризации максимальна:

$$\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{\text{пр}}} = - \frac{R \ln (1 - \Delta H/E_p)}{\Delta H},$$

где E_p — энергия активации реакции роста цепи.

Неравновесная полимеризация протекает при $\Delta G < 0$. Это условие может выполняться при различных соотношениях ΔH и ΔS . Например, при полимеризации непредельных мономеров $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. Абсолютные значения изменения энтальпии (или теплоты полимеризации Q_p с обратным знаком) зависят от строения мономера. Поскольку $\Delta H = \Delta U - p\Delta V$, можно считать, если пренебречь изменением объема при полимеризации, что тепловой эффект полимеризации связан с изменением внутренней энергии системы ΔU . В простейшем случае при полимеризации этилена можно рассчитать изменение внутренней энергии при полимеризации с учетом энергий разрыва двойной связи $E_{C=C}$ и образования двух одинарных связей E_{C-C} :

$$Q_p = 2E_{C-C} - E_{C=C} \approx 95 \text{ кДж/моль.}$$

Однако значения энергий связи существенно зависят от строения мономеров, и влияние заместителей на двойную связь проявляется в тепловом эффекте полимеризации. Можно выделить несколько видов такого влияния. Наличие заместителей любого типа вызывает определенные стерические затруднения при присоединении молекулы мономера к активному центру, поэтому с увеличением числа и (или) объема заместителей Q_p снижается (например, в ряду этилен — пропилен — изобутилен).

Увеличение энергии двойной связи за счет сопряжения с заместителями приводит к уменьшению теплового эффекта полимеризации, особенно заметному в сочетании с влиянием стерических факторов (например, в ряду этилен — стирол — α -метилстирол). Подобное сопряжение в молекулах диеновых мономеров также является основной причиной снижения Q_p по сравнению с теоретическим расчетом.

Если заместители при двойной связи обладают заметным индукционным эффектом, это приводит к снижению (для электроположительных заместителей) или увеличению (для электроотрицательных) теплового эффекта полимеризации. Здесь тоже проявляется влияние стерических факторов, в результате чего в ряду этилен — винилхлорид — винилиденхлорид Q_p проходит через максимум, а тетрафторэтилен полимеризуется с очень высоким Q_p . Ниже приведены значения тепловых эффектов полимеризации ряда мономеров Q_p , кДж/моль:

Этилен	93,6	Бутадиен	78,3
Пропилен	86,8	Изопрен	71,0
Изобутилен	72,3	Хлоропрен	68,1
Стирол	70,2	Винилхлорид	128,7
α -Метилстирол	33,5	Винилиденхлорид	75,5
Акрилонитрил	76,8	Тетрафторэтилен	155,5

При полимеризации циклических соединений не происходит изменения природы химических связей, поэтому тепловой эффект полимеризации связан с напряженностью цикла:

	Q_p , кДж/моль	Энергия напряжения, кДж/моль
Этиленоксид	104,6	117,6
Пропиленоксид	75,6	110,9
Тетрагидрофуран	21,0	28,1
Диоксан	0	12,2
ϵ -Капролактam	16,0	7,0

Очень часто полимеризация сопровождается различными физическими процессами (растворение, кристаллизация, переход из газообразного состояния в жидкое, комплексообразование и т. д.), вносящими определенный вклад в изменение энтальпии и энтропии процесса. Например, при полимеризации газообразного этилена образуется кристаллический полимер, следовательно, суммарное тепловыделение включает в себя теплоту полимеризации, а также тепловые эффекты конденсации газа и кристаллизации полиэтилена.

На значение теплоты полимеризации влияет возможность образования водородных связей. Такие связи более жестко фиксированы в мономере, чем в полимере, поэтому уменьшение энергии водородных связей при полимеризации вносит свой вклад в отклонение наблюдаемого теплового эффекта от теоретического.

При определении теплоты полимеризации для мономеров, эмульгированных в воде, необходимо учитывать теплоту эмульгирования. Если при полимеризации происходит набухание полиме-

ра, то теплота набухания также вносит некоторую поправку в тепловой эффект полимеризации.

Изменение энтропии при полимеризации складывается из трех составляющих: изменения энтропии поступательного движения молекул, вращательного движения молекул и групп атомов и колебательного движения молекул. Две последние составляющие при полимеризации изменяются мало, основной вклад в изменение энтропии вносит энтропия поступательного движения.

При полимеризации ненасыщенных мономеров изменение энтропии всегда отрицательно, поскольку снижается свобода движения молекул и возрастает степень упорядоченности системы. Для этиленовых мономеров $-\Delta S$ находится в пределах 105—125 кДж/(моль·К). Превращение циклического мономера в линейный полимер заметно повышает свободу внутреннего вращения, поэтому полимеризация может сопровождаться возрастанием энтропии:

	ΔS , Дж/(моль·К)
Этиленоксид	174
Тетрагидрофуран	54
ϵ -Капролактам	4,6

Глава 2

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

2.1. МОНОМЕРЫ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

По радикальному механизму полимеризуется большинство мономеров, имеющих двойные связи углерод — углерод. Активность мономера определяется его химическим строением.

Осуществить радикальную полимеризацию простейшего мономера этилена по радикальному механизму довольно трудно, для этого в промышленности используется температура 150—200 °С и давление 147 МПа (полиэтилен низкой плотности). Это объясняется низкой реакционной способностью симметрично построенной молекулы этилена.

Наличие у атомов углерода, образующих двойную связь, каких-либо заместителей приводит к поляризации этой связи и ее ослаблению. Очень важно, чтобы одинаковые заместители располагались несимметрично, способствуя тем самым поляризации двойной связи. При симметричном расположении заместителей не происходит поляризации молекулы мономера, а экранирующее действие замещающих групп может привести к невозможности полимеризации.

Значение стерических факторов возрастает еще в большей мере при наличии в молекуле мономера нескольких заместителей. Так, при замене в молекуле этилена атомов водорода (внутренний радиус 0,032 нм) атомами фтора (радиус 0,064 нм) способны

полимеризоваться мономеры любой степени замещения вплоть до тетрафторэтилена. Если водород замещается атомами хлора (радиус 0,099 нм), полимеризуются только монозамещенный и несимметричный дизамещенный мономеры, а трихлорэтилен образует только димеры. Введение атомов иода (радиус 0,133 нм) или фенильной группы (радиус 0,232 нм) делает возможной полимеризацию только монозамещенных мономеров.

Наличие заместителей в молекулах гомологов 1,3-бутадиена оказывает более сложное влияние на активность мономера. Введение малополярных заместителей к первому или четвертому углеродному атому значительно снижает скорость полимеризации, тогда как эти же заместители у второго или третьего атома углерода несколько повышают активность мономера. Наибольшей активностью обладают мономеры, содержащие полярные группы у средних атомов углерода. Ниже указана относительная скорость полимеризации различных диеновых мономеров по радикальному механизму:

1,3-Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,00
Изопрен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,25
Пиперилен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,38
2,3-Диметил-1,3-бутадиен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,75
1-Хлор-1,3-бутадиен	$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,75
Хлоропрен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	875
2,3-Дихлор-1,3-бутадиен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	2500

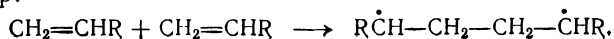
2.2. СПОСОБЫ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Образование свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, чаще всего осуществляется путем гомолитического разрыва ковалентных связей в молекулах мономера или специально вводимых веществ — *инициаторов*. Такой распад облегчается под влиянием теплоты, света, излучений и других энергетических воздействий.

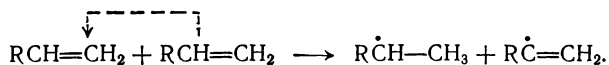
2.2.1. Термическое инициирование

Чисто термическое инициирование наблюдается только при полном отсутствии в системе кислорода и других примесей, способных при нагревании вступать в химические реакции с образованием радикалов. Большинство мономеров не обнаруживает склонности к термической полимеризации даже при температуре выше 100 °С. Относительно легко термическое инициирование протекает только для стирола и метилметакрилата.

По мере повышения температуры возрастает скорость теплового движения молекул, в результате чего кинетическая энергия столкновения наиболее быстрых молекул становится равной или превышает прочность химической связи. Можно полагать, что первичным продуктом такого взаимодействия будет бирадикальный димер:



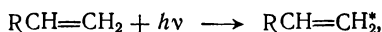
Длительное существование таких бирадикалов маловероятно, поскольку в силу высокой активности они должны циклизироваться или вступать в другие внутримолекулярные реакции, приводящие к образованию двух монарадикалов. По Уоллингу монарадикалы являются продуктом непосредственного взаимодействия молекул мономера:



При термическом иницировании получают полимеры с высокими диэлектрическими и оптическими свойствами, но этот способ находит ограниченное практическое применение, поскольку с повышением температуры процесса снижается молекулярная масса полимеров.

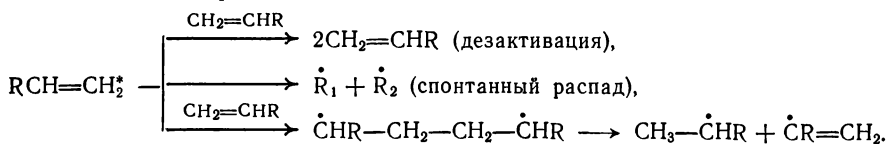
2.2.2. Фотохимическое иницирование

Для фотохимического иницирования обычно используют ультрафиолетовый свет с длиной волны 250—360 нм. При поглощении мономером световой энергии отдельные молекулы возбуждаются:

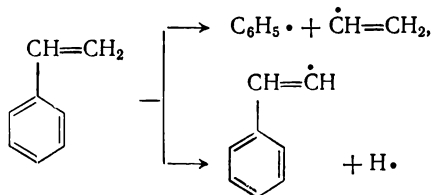


где $h\nu$ — квант световой энергии.

В дальнейшем они могут либо дезактивироваться, либо спонтанно переходить в бирадикальное состояние, а затем образовывать свободные радикалы:



Например, для стирола спонтанный распад может идти по двум направлениям:



Вследствие возможной дезактивации возбужденных молекул не каждый квант поглощенной световой энергии приводит к образованию активных центров, и концентрация радикалов пропорциональна количеству поглощенного света:

$$[\text{R}\cdot] = \beta I_{\text{полн}},$$

где $I_{\text{полн}}$ — число квантов света, поглощенных в единицу времени (в единице объема); β — эффективность фотоницирования (квантовый выход иницирования), т.е. число активных центров на один поглощенный квант света.

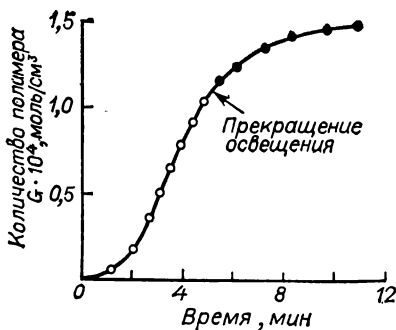


Рис. 40. Пост-эффект при фотоинициировании полимеризации олигоуретанакрилата.

Эффективность фотоиницирования возрастает, если длина волны падающего света соответствует области поглощения для данного мономера, но практически не превышает 0,1.

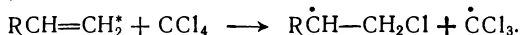
Реакции фотоиницирования характеризуются низкими энергиями активации, поэтому для некоторых мономеров фотополи-

меризация возможна при отрицательных температурах. Например, винилиденхлорид полимеризуется под действием УФ-света при -35°C . Повышение температуры процесса не приводит к заметному увеличению концентрации радикалов, но способствует ускорению роста цепи. Поэтому при фотоинициировании, в отличие от других способов радикальной полимеризации, с повышением температуры возрастает степень полимеризации.

В большинстве случаев при фотополимеризации образование полимера продолжается еще некоторое время после прекращения освещения (рис. 40). Это явление получило название *пост-эффекта*, и его появление связано с определенным временем существования возбужденных молекул и свободных радикалов.

Для ускорения фотоиницирования, особенно в случае мономеров, для которых эффективность фотоиницирования невысока, в систему вводят вещества, сильнее поглощающие свет, чем мономеры, и способные распадаться на свободные радикалы. В качестве таких фотоинициаторов часто применяют бензофенон или флуоресцеин.

Заметное ускорение полимеризации некоторых мономеров достигается при проведении процесса в присутствии галогенированных углеводов; например, тетрахлорид углерода ускоряет полимеризацию стирола, изопрена, хлоропрена. Это объясняется тем, что при взаимодействии возбужденных молекул мономера с молекулами галогензамещенного углеводорода возрастает число свободных радикалов:

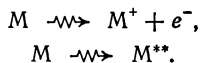


В качестве источников света в последнее время используют лазеры, позволяющие генерировать световые потоки огромной мощности в требуемых спектральных интервалах. С помощью фотополимеризации удастся получать объемные изображения, наносить тонкие полимерные покрытия на металлы, дерево, бумагу.

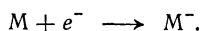
2.3.3. Радиационно-химическое инициирование

Для инициирования полимеризации наиболее приемлемы такие виды излучения как γ - и рентгеновские лучи, ускоренные электроны и ионы.

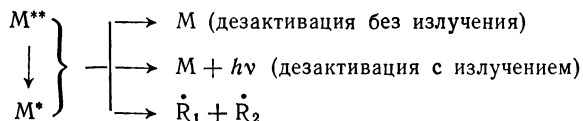
При облучении мономера примерно в равной степени протекают два процесса — ионизация молекул и сильное их возбуждение:



Возможно также образование анионов при захвате электрона молекулой мономера:



Возбужденные молекулы мономера претерпевают различные превращения, такие, как переход с высшего энергетического уровня на низший, дезактивацию с излучением или без него, распад на свободные радикалы:



Следовательно, при облучении мономера возможны три вида активных центров и в соответствии с этим три механизма полимеризации: радикальная, катионная и анионная. При умеренных температурах в инертных растворителях преобладает радикальная полимеризация. При пониженных температурах активность свободных радикалов резко снижается, а продолжительность жизни ионов возрастает, и возникает возможность осуществления ионной полимеризации.

Например, при жидкофазной полимеризации бутадиена в масле под действием ионизирующих излучений выход полимера резко падает при понижении температуры от 80 до 0°C, а затем при дальнейшем понижении температуры постепенно нарастает. Аномальный вид диаграммы Аррениуса (рис. 41) объясняют тем, что при повышенных температурах протекает радикальная полимеризация бутадиена (энергия активации составляет 25,2 кДж/моль) а при отрицательных температурах — катионная полимеризация (энергия активации около 0,84 кДж/моль).

У радиационного и фотохимического способов инициирования имеются общие черты: невысокий выход свободных радикалов, существенное ускорение инициирования в присутствии многих растворителей, низкая энергия активации. Полимеры,

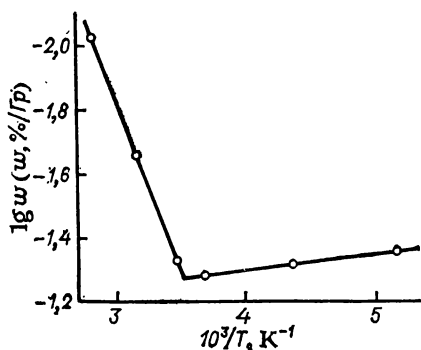


Рис. 41. Зависимость логарифма удельной скорости w радиационной полимеризации бутадиена от обратной температуры.

полученные с помощью радиационной полимеризации, по некоторым свойствам превосходят полимеры, синтезированные с использованием других способов иницирования.

Близким к радиационно-химическому по характеру действия оказывается плазменное иницирование. Для полимеризации применяется слабо ионизированная, «низкотемпературная» плазма, содержащая электроны, ионы, возбужденные молекулы, свободные радикалы, фотоны. Если в плазму аргона или гелия ввести пары мономера, то начинается отложение полимера на стенках сосуда.

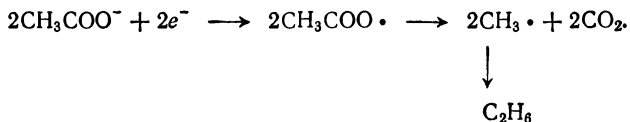
Несмотря на кажущееся единство действия плазмы с другими методами иницирования, между ними существуют глубокие различия. Прежде всего плазма более сильно воздействует на химические соединения. Так, при полимеризации этилена или пропилена равновероятно происходит раскрытие двойной связи и отщепление водорода; полимеризация ароматических соединений сопровождается раскрытием двойных связей ароматического кольца.

2.2.4. Электрохимическое иницирование

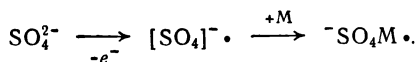
В мягких условиях можно получать полимеры за счет образования свободных радикалов и ионов при электрохимическом воздействии на мономеры или специальные добавки, вводимые в анодную или катодную зону. Например, при анодном окислении в качестве источника свободных радикалов выступают анионы кислот:



Механизм этого процесса (синтез Кольбе) был изучен при электролизе ацетатов, в ходе которого образуются этан и диоксид углерода по схеме:



Образующиеся при этом свободные радикалы способны инициировать полимеризацию бутадиена, стирола, изопрена, метилметакрилата, винилхлорида, винилацетата. В присутствии ионов SO_4^{2-} полимеризацию мономеров инициируют ион-радикалы:



В случае катодного восстановления электрохимическими инициаторами служат ионы водорода, протонированные мономеры, кислород.

2.2.5. Химическое инициирование

Наиболее распространенным способом инициирования радикальной полимеризации является химическое, при котором в систему вводятся вещества (инициаторы), распадающиеся с образованием свободных радикалов. В качестве инициаторов используются неорганические вещества пероксидного характера, органические пероксиды и гидропероксиды, азо- и diaзосоединения, ди- и полисульфиды, металлоорганические соединения. Природа образующихся свободных радикалов зависит от типа применяемого инициатора и механизма его распада. С ростом температуры распад всех инициаторов ускоряется, и для каждого из них существует определенная температура, выше которой скорость образования радикалов достаточно велика для практического инициирования полимеризации.

При химическом инициировании радикальной полимеризации не каждый из образующихся свободных радикалов способен дать начало кинетической цепи. Отношение количества осколков инициатора, вошедших в состав макромолекул в виде концевых групп, к числу радикалов, способных образоваться в данных условиях, называют *эффективностью инициирования* f ; в большинстве случаев $f = 0,6 \div 0,7$.

Существенное влияние на эффективность инициирования оказывает *эффект клетки*, или *эффект Франка — Рабиновича*. Сущность его объясняется уменьшением числа свободных радикалов в жидкой фазе по сравнению с газовой фазой. Если гомолитический распад соединения протекает в газовой фазе, образовавшиеся радикалы сейчас же разлетаются на расстояния свободного пробега. В жидкой фазе вследствие вязкости среды образовавшиеся радикалы некоторое время существуют (находятся в клетке) в окружении молекул среды (мономера, растворителя) и этого времени может оказаться достаточным для рекомбинации образовавшихся радикалов. Разделение радикальной пары происходит либо в результате диффузии радикалов, либо при взаимодействии одного из них с молекулой среды. Совокупность реакций, объясняющих эффект клетки, можно представить следующей схемой:

- 1) $R-R \rightarrow [R \cdot \cdot R]$ (образование пары радикалов в клетке),
- 2) $[R \cdot \cdot R] \rightarrow R-R$ (рекомбинация радикалов в клетке),
- 3) $[R \cdot \cdot R] + A \rightarrow RA \cdot + R \cdot$ (выход из клетки за счет взаимодействия радикала с молекулами, окружающими клетку, — эстафетная передача),
- 4) $[R \cdot \cdot R] \rightarrow R \cdot + R \cdot$ (выход из клетки за счет диффузии).

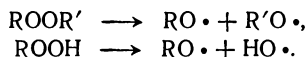
При проведении полимеризации в массе с увеличением степени превращения мономера вязкость нарастает, и выход свободных радикалов из клетки за счет диффузии затрудняется. Поэтому на более поздних стадиях процесса выход из клетки преимущественно

осуществляется за счет передачи через молекулы полимера, это приводит к появлению разветвлений в макромолекулах.

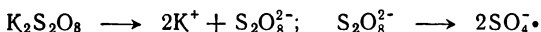
Если при иницировании образуется не пара радикалов, а один, как, например, при окислительно-восстановительном иницировании в системах первого типа, эффект клетки отсутствует.

Роль клеточного эффекта также снижается, если радикал из синглетного состояния переходит в триплетное. Такие переходы обнаружены при проведении полимеризации в магнитном поле, при этом установлено заметное ускорение полимеризации.

Наиболее часто в качестве источников свободных радикалов используют пероксиды или гидропероксиды, распад которых происходит по связи O—O:



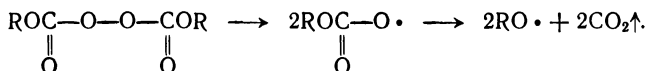
Из неорганических пероксидов находят применение пероксид водорода и соли надсерной кислоты (персульфаты, или пероксодисульфаты). Персульфаты калия и аммония применяются при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом, α -метилстиролом, акрилонитрилом (48—50°C), при полимеризации хлоропрена (около 30°C). В водной среде происходит диссоциация персульфатов с последующим распадом анионов:



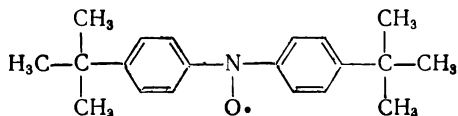
Ион-радикалы иницируют полимеризацию, что доказывается наличием концевых сульфатных групп в макрорадикалах, но могут и претерпевать различные превращения без изменения числа свободных радикалов в системе, например:



Эффективность иницирования персульфатами $f \approx 1$. Близки по химической природе к пероксодисульфатам являются эфиры пероксодикарбоновой кислоты, разлагающиеся с образованием свободных радикалов при еще более низких температурах (30—40°C) по следующей схеме:



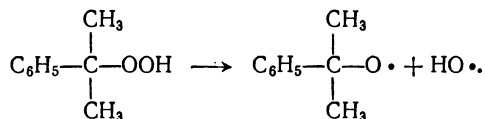
При полимеризации виниловых мономеров в иницировании главным образом участвуют карбоксирадикалы, а роль радикалов RO• незначительна. Активность этих радикалов заметно возрастает в присутствии нитроксильных радикалов, играющих роль катализаторов. Например, скорость распада дициклогексилпероксодикарбоната в присутствии нитроксильного радикала структуры



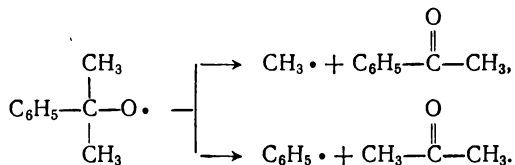
возрастает в 5 раз.

Органические гидропероксиды ROOH , где R — алифатический или ароматический радикал, представляют собой один из самых распространенных типов инициаторов. Температура распада гидропероксидов зависит от строения радикала R и лежит в пределах от 40 до 150 °C.

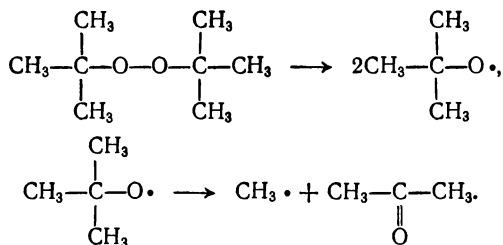
Наибольшее применение в промышленности получил гидропероксид изопропилбензола (кумола), образующийся с высоким выходом при окислении кумола кислородом воздуха. При 130—140 °C этот гидропероксид распадается по общей схеме:



Диметилфенилкарбинольный радикал может участвовать в дальнейших превращениях:

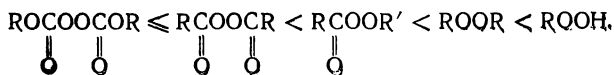


Из органических пероксидов наиболее распространен ди-*трет*-бутилпероксид, распадающийся с образованием свободных радикалов при 135—145 °C:



В последние годы за рубежом начали выпускать новое поколение органических пероксидов, производных *трет*-амилпероксиэфиров, которые распадаются при более низких температурах, чем ди-*трет*-бутилпероксид, и экономически более предпочтительны, чем пероксидкарбонаты.

Существуют общие подходы к оценке активности пероксидных инициаторов. Так, для пероксидов различного строения термическая устойчивость и соответственно температурный интервал их применения для инициирования полимеризации увеличивается в ряду:



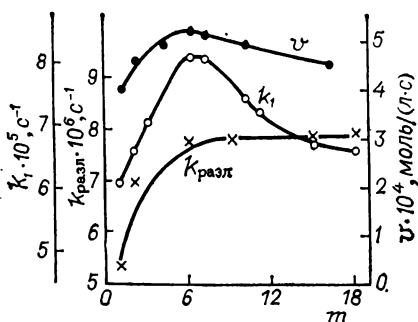


Рис. 42. Зависимость константы скорости термического разложения $k_{\text{разл}}$, константы скорости иницирования k_1 и скорости полимеризации v от числа метиленовых звеньев в алифатическом радикале m .

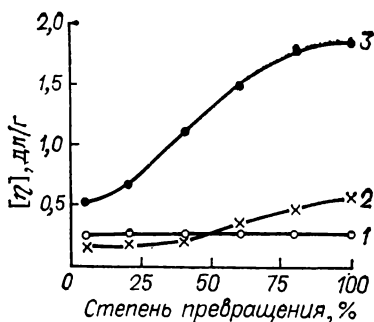
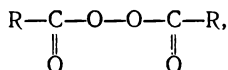


Рис. 43. Зависимости характеристической вязкости полистирола от степени превращения при иницировании бензоилпероксидом (1), лаурилпероксидом (2) и полимерным пероксидом (3).

Кроме того, обнаружено влияние размеров заместителя R на активность пероксидов. На рис. 42 показано влияние длины алифатической цепи пероксида на важнейшие параметры полимеризации: скорость полимеризации v и константу скорости иницирования k_1 . Эти данные показывают, что заметное влияние на скорость полимеризации наблюдается только при очень коротких цепях и нет строгой корреляции между константами скоростей иницирования и распада инициатора.

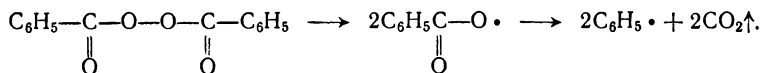
При увеличении в молекуле инициатора числа пероксидных группировок скорость иницирования определяется только их суммарной концентрацией. При этом образуются макромолекулы, содержащие пероксидные группировки, способные вновь вовлекаться в процесс иницирования. В связи с этим постоянно увеличивается молекулярная масса полимера с ростом глубины превращения, что не характерно для простых пероксидов (рис. 43).

Распространенными инициаторами пероксидного типа являются диацилпероксиды общей формулы:

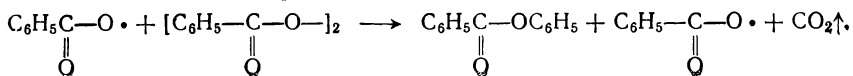


где R — алифатический или ароматический радикал.

Из них в промышленности используется дибензоилпероксид, распадающийся на свободные радикалы при 70—80 °C:

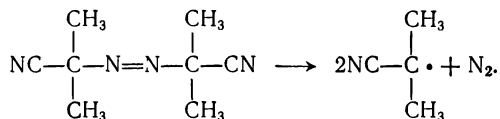


Гомолитический распад дибензоилпероксида сопровождается нежелательной цепной реакцией, снижающей эффективность использования инициатора:



Скорость распада дибензоилпероксида, как показано Эмануэлем с сотрудниками, увеличивается в 70 раз при использовании каталитических количеств нитроксильных радикалов ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Азосоединения, применяемые в качестве инициаторов радикальной полимеризации, распадаются при температурах 60—75 °С. Наиболее распространенным инициатором такого типа является динитрил азобисизомасляной кислоты (2-азобисизобутиронитрил), распадающийся по следующему механизму:



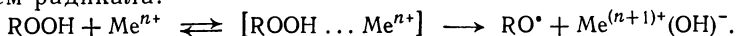
Существенным недостатком большинства химических инициаторов является необходимость проведения полимеризации при повышенных температурах. Даже наиболее активные из промышленных инициаторов, такие, как, персульфат калия или аммония, позволяют проводить процесс при 40—50 °С. Между тем, при снижении температуры полимеризации существенно улучшаются технические свойства каучуков и резин на их основе. При введении в систему наряду с основным инициатором — окислителем достаточно эффективных восстановителей свободные радикалы образуются при более низкой температуре.

Преимущество окислительно-восстановительных систем иницирования состоит в более низкой энергии активации образования радикалов (~ 40 кДж/моль) по сравнению с обычными инициаторами (~ 120 — 160 кДж/моль). Поэтому такие системы можно применять в широком интервале температур. Промышленное использование их при низких температурах (5 °С) позволило существенно улучшить качество каучуков, получаемых радикальной полимеризацией в эмульсии. Честь открытия окислительно-восстановительного иницирования принадлежит Долгоплову, наблюдавшему в 1938 г. активирующее действие углеводов при эмульсионной полимеризации бутадиена под влиянием диазоаминобензола и пероксида водорода.

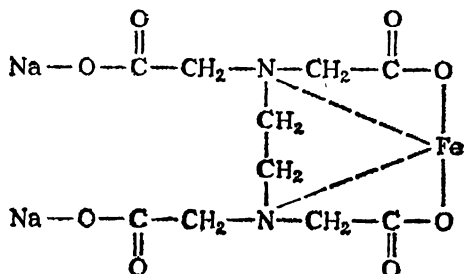
В наши дни известно большое число окислительно-восстановительных систем иницирования радикальной полимеризации, которые по механизму действия можно разделить на три типа.

Окислительно-восстановительные системы первого типа. Характерной чертой систем первого типа является образование одного свободного радикала при окислительно-восстановительной реакции. Наибольшее распространение получили такие системы с участием пероксидов или гидропероксидов, выполняющих функцию окислителя, и солей металлов переменной валентности низкой степени окисления в качестве восстановителя. Первым актом такого взаимодействия является образование комплексов с последующим переносом электрона от иона металла на

гидропероксид (КПЗ — комплексы с переносом заряда) и образованием радикала:



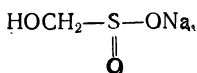
Взаимодействие пероксидов или гидропероксидов с солями металлов низшей степени окисления (Cu, Co, Mn, Fe и др.) относится к числу очень быстрых процессов. Для промышленного использования такие системы малопригодны, так как распад гидропероксида осуществляется быстро в начале процесса, и невозможно достичь высокой степени превращения мономера. Скорость взаимодействия гидропероксида и соли металла низшей степени окисления регулируют путем использования комплексных солей металла, растворимых в воде, но слабо диссоциирующих. Например, Fe^{2+} может использоваться в виде пирофосфатных или этилендиаминтетраацетатных комплексов, причем последние нашли более широкое применение вследствие лучшей растворимости в воде. Структуру комплекса Fe^{2+} с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) можно представить следующим образом:



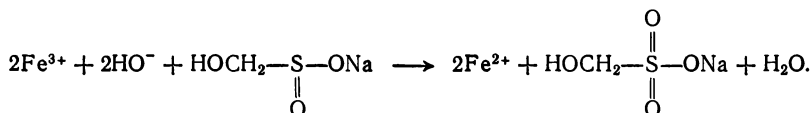
Согласно уравнению реакции, для распада 1 моль гидропероксида необходим 1 моль соли железа, т. е. заметные количества. Оставаясь в каучуке, соли железа катализируют окислительные деструктивные процессы, что приводит к утрате полимером присущего ему комплекса свойств. Чтобы снизить общее количество солей железа в системе, используют дополнительные восстановители, способные при низкой температуре восстанавливать ионы металла из высшей степени окисления в низшую. При этом окислительно-восстановительная система становится обратимой, и для полного распада гидропероксида оказывается достаточным небольшого количества металла. Схематически этот замкнутый цикл можно представить следующим образом:



В промышленности в качестве такого дополнительного восстановителя применяют ронгалит:



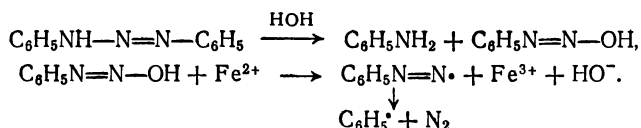
При окислении ронгалита ионами Fe^{3+} происходит регенерация ионов Fe^{2+} :



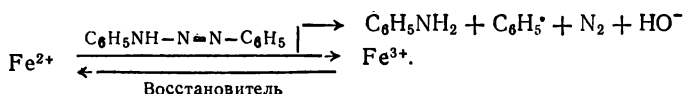
При низких температурах взаимодействие гидропероксида с ронгалитом возможно только в кислых средах, поэтому, проводя полимеризацию при $\text{pH} > 7,0$, можно практически полностью подавить этот процесс. Реакция трилонового комплекса Fe^{2+} с гидропероксидом изопропилбензола протекает с высокой скоростью в широком интервале pH (3,72—10,3). Константа скорости этой реакции при 0°C очень велика [$0,24 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$], поэтому общая скорость процесса определяется скоростью реакции восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} .

В последние годы трилон-ронгалитовые рецепты полимеризации получили широкое распространение и являются основными в промышленности синтетического каучука.

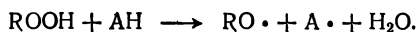
В качестве окислителя в окислительно-восстановительных системах первого типа может использоваться диазоаминобензол; образование свободных радикалов с его участием описывается реакциями:



В присутствии восстановителей (диенолы, сульфит натрия и др.) наблюдается регенерация Fe^{2+} . Поэтому система окислительно-восстановительного инициирования может быть представлена следующим образом:

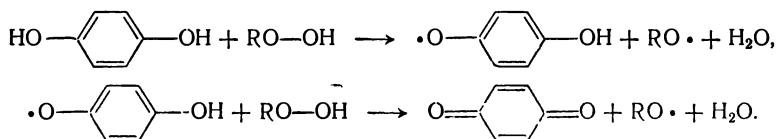


Окислительно-восстановительные системы второго типа. Они характеризуются тем, что бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов. В общем виде такую систему можно представить схемой:



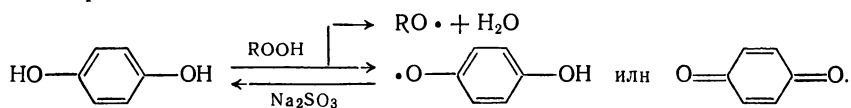
Подобная реакция может быть осуществлена, если радикал $\text{A}\cdot$ обладает достаточно высокой стабильностью и его образование не требует значительных энергетических затрат. Примером

таких систем является разработанная Долгопловской системой гидропероксид — органический восстановитель (гидрохинон, углеводы, дигидроксиацетон, диенолы). При использовании гидрохинона и гидропероксида развиваются реакции:



Однако в таком виде эта окислительно-восстановительная система не может быть использована, так как образующиеся семихиноидные радикалы и бензохинон являются ингибиторами радикальной полимеризации.

Для подавления ингибирующего действия образующихся продуктов основной окислительно-восстановительной реакции в систему вводят дополнительный восстановитель, растворимый в водной фазе, который переводит образовавшиеся семихиноидные радикалы и бензохинон в гидрохинон. В результате этого в системе не накапливаются ингибирующие соединения, и процесс полимеризации протекает с высокой скоростью при малой дозировке гидрохинона. В качестве дополнительного восстановителя могут применяться различные соединения, наиболее эффективным оказался сульфит натрия. Схематически действие такой обратимой окислительно-восстановительной системы можно представить следующим образом:

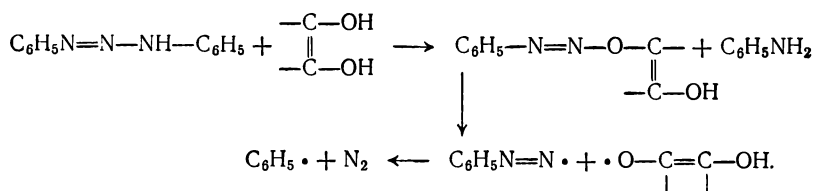


Реакция окисления гидрохинона пероксидом значительно ускоряется в присутствии аммиака, пиридина и других органических оснований, которые оказывают каталитическое действие. Обратная реакция восстановления семихиноидных радикалов и бензохинона почти мгновенна, а прямое окисление сульфита натрия гидропероксидом практически не имеет места, так как эти реагенты находятся в разных фазах.

Окислительно-восстановительные системы третьего типа. Исторически системы этого типа были первыми, нашедшими практическое использование в 1939—1940 гг. при эмульсионной полимеризации бутадиена и его смесей с винилиденхлоридом.

В системах инициирования третьего типа образование свободных радикалов не связано непосредственно с окислительно-восстановительной реакцией. В результате этой реакции получают промежуточные соединения, термически менее стойкие, нежели исходные продукты, и легко распадающиеся на свободные радикалы в условиях полимеризации. При использовании, например,

диазоаминобензола и диенолов образование радикалов происходит по следующей схеме:

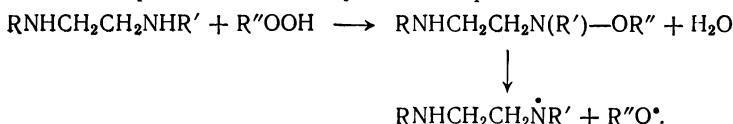


Такие системы инициирования могут применяться при температуре 30—60 °С.

Более активны системы третьего типа с участием гидропероксидов и полиэтиленполиаминов. При низких температурах активными оказываются только соединения, в которых аминогруппы разделены не более чем двумя атомами углерода и в молекуле содержатся аминогруппы с различными степенями замещения:

1,3-Пропилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Неактивен
1,2-Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Малоактивен
Диэтилентриамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Активен
Полиэтиленполиамин	$\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n\text{H}$	Активен

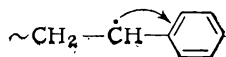
В общем виде образование свободных радикалов в таких системах можно представить следующим образом:



Такие системы не относятся к числу обратимых и могут иницировать полимеризацию при очень низких температурах (до —100 °С).

2.3. РОСТ ЦЕПИ

Рост цепи при радикальной полимеризации происходит путем многократно повторяющегося присоединения молекул мономера к свободнорадикальному активному центру. Скорость этого процесса зависит от реакционных способностей свободного радикала и мономера. Практически во всех актах присоединения участвует активный центр типа $\sim \text{M} \cdot$, и его реакционная способность определяется степенью локализации облака неспаренного электрона на последнем атоме углерода. В результате сопряжения или других взаимодействий с заместителями может происходить заметная делокализация облака неспаренного электрона, приводящая к снижению реакционной способности активного центра. Например, при полимеризации стирола растущий макрорадикал имеет невысокую активность из-за сопряжения электронного облака:



Как правило, более активные мономеры приводят к образованию менее реакционноспособных активных центров.

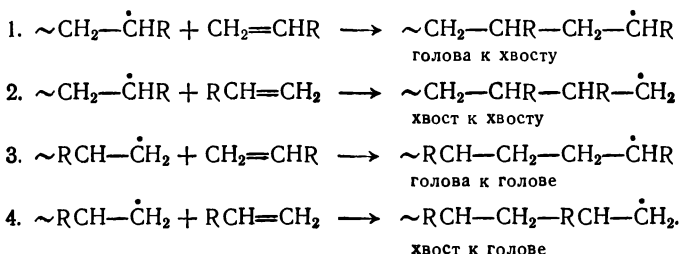
Реакции роста полимерной цепи характеризуются сравнительно низкими значениями энергии активации и высокими константами скоростей реакций (табл. 5). Даже при комнатной температуре константы скорости роста цепи достигают значений порядка 0,1—1,0 м³/(моль·с). В результате за время существования растущего радикала, равное 2—4 с, успевает присоединиться к цепи 15—40 тыс. звеньев.

Таблица 5

Энергия активации и константы скорости реакции роста цепи для некоторых мономеров

Мономер	E, кДж/моль	k ₂ , м ³ /(моль·с)	
		при 30 °С	при 60 °С
Винилхлорид	15,6	6,800	12,300
Винилацетат	26,5	0,990	2,300
Метилметакрилат	19,8	0,350	0,705
Стирол	30,4	0,049	0,145
Бутадиен	39,1	0,025	0,160
Изопрен	41,2	0,011	0,050

Строение образующегося полимера определяется в каждом конкретном случае природой мономера и условиями его полимеризации. Рассмотрим реакцию полимеризации несимметричного замещенного этиленового мономера. Можно представить четыре возможных варианта присоединения молекулы мономера к растущей цепи:



Практически не все эти реакции реализуются в равной мере, что связано с термодинамически неодинаковой вероятностью образования радикалов различной природы. В любом случае структура концевой группы может быть двух типов:



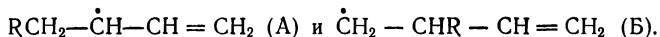
По сравнению с радикалом Б, в котором облако неспаренного электрона локализовано на углеродном атоме, в радикале А электронная плотность делокализована из-за сопряжения с заместителем. Поэтому радикал А обладает меньшей энергией Гиббса

(более устойчив), и его образование более вероятно. В силу этого при полимеризации замещенных олефинов формирование полимерной цепи происходит преимущественно по типу «голова к хвосту».

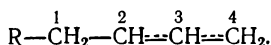
При радикальной полимеризации редко образуются стереорегулярные полимеры, что объясняется небольшими различиями в значениях энергий активации реакций синдиотактического и изотактического роста. Однако при полимеризации метилметакрилата рост синдиотактической полимерной цепи характеризуется несколько меньшей энергией активации по сравнению с изотактической. Поэтому полученный при 80 °С полиметилметакрилат синдиотактичен на 70—80 %, тогда как полимер, синтезированный при —70 °С, синдиотактичен почти на 100 % и легко кристаллизуется.

Для мономеров этиленового ряда, содержащих полярные заместители, часто удается регулировать строение полимера введением комплексообразователей. В этом случае полимеризуется заранее скоординированный мономер, в котором вследствие донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплекса снижается энергия разрыва двойной связи. Поэтому в присутствии комплексообразующих добавок, как правило, возрастает скорость полимеризации.

Присоединение свободного радикала $R\cdot$ к молекуле диенового мономера также может привести к образованию двух типов радикалов.



Радикал А обладает меньшей энергией Гиббса, так как облако неспаренного электрона сопряжено с π -электронами двойной связи, в то время как в радикале Б такое сопряжение невозможно и электронное облако оказывается локализованным. Поэтому при присоединении молекулы диена к свободному радикалу будут преимущественно образовываться радикалы А, которым вследствие делокализации можно приписать строение замещенного аллильного радикала:



Его взаимодействие со следующей молекулой бутадиена может происходить с участием 4-го или 2-го углеродного атома аллильной группы. При этом в полимерной цепи образуются звенья 1,4 или 1,2 соответственно и регенерируется аллильный радикал:

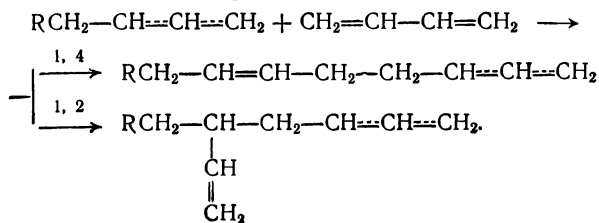


Таблица 6

Микроструктура полибутадиена и полиизопрена при радикальной полимеризации

Мономер	Температура полимеризации, °С	Содержание звеньев в полимере, %			
		1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4
Бутадиен	—35	0	83	17	—
	+50	21	60	19	—
Изопрен	—47	0	86	8	6
	+100	23	66	5	6

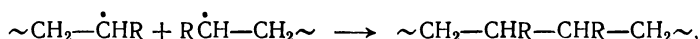
Повышение температуры полимеризации практически не влияет на соотношение звеньев 1,2 и 1,4, но способствует увеличению содержания звеньев 1,4-цис (табл. 6). Практически при радикальной полимеризации образуются атактические полимеры, содержащие звенья всех видов. Это объясняется близостью энергий активации стадии роста цепи по различным направлениям. Например, энергия активации реакции роста цепи в 1,4-положении равна 28,8 кДж/моль, а в 1,2-положении — 31,5 кДж/моль.

2.4. ОБРЫВ ЦЕПИ

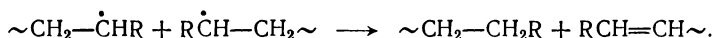
Рост макромолекул при радикальной полимеризации продолжается до тех пор, пока на конце растущей цепи сохраняется активный свободный радикал. Потеря радикалом активности может происходить вследствие его изомеризации или под действием примесей.

Обрыв кинетической цепи может происходить по двум основным направлениям:

а) реакции рекомбинации



б) реакции диспропорционирования



Рекомбинация характеризуется более низкими значениями энергии активации (0—4,2 кДж/моль), чем диспропорционирование (12,6—16,8 кДж/моль). Вследствие этого для малоактивных макрорадикалов (например, при полимеризации стирола) характерен обрыв цепи по рекомбинационному механизму при любой температуре. Для других мономеров соотношение реакций рекомбинации и диспропорционирования зависит от температуры: при низких температурах преобладает рекомбинационный обрыв цепи, а при повышении температуры возрастает роль реакций диспропорционирования. Ниже приведены абсолютные значения констант скоростей реакций обрыва цепи $k_{об}$ ($k_{дис}$ — по механизму диспропорционирования, $k_{рек}$ — по механизму рекомбинации

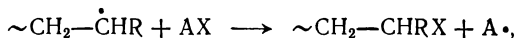
макрорадикалов) при полимеризации метилметакрилата, $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$:

Температура полимеризации, °C	30	50	70	80
$k_{\text{об}} \cdot 10^{-4}$	2,10	2,40	2,75	3,05
$k_{\text{дис}} \cdot 10^{-4}$	0,60	0,95	1,35	1,60
$k_{\text{рек}} \cdot 10^{-4}$	1,50	1,45	1,40	1,45

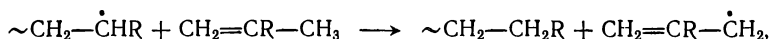
Скорость реакции обрыва цепи существенно зависит от вязкости среды. Поэтому с увеличением степени превращения мономера, когда вязкость системы возрастает, подвижность макрорадикалов резко снижается, и константа скорости обрыва цепи падает. Например, ее значение уменьшается в 100 раз при возрастании степени превращения метилметакрилата от 0 до 35 %. В то же время реакция роста цепи мало зависит от вязкости среды, поэтому зачастую наблюдается увеличение скорости полимеризации при достижении определенной вязкости системы. Это явление получило название *гель-эффекта* или *эффекта Тромсдорфа*.

Макрорадикалы могут также участвовать в различных реакциях обрыва материальной цепи, в которых стабилизация данного активного центра сопровождается возникновением нового свободного радикала (*перенос цепи*). К числу таких процессов относятся:

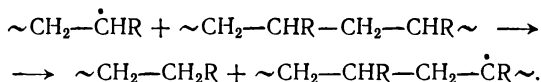
а) перенос кинетической цепи на растворитель или примесь



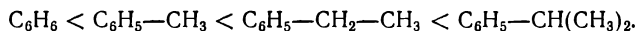
б) перенос цепи на мономер



в) перенос цепи на полимер



При реакциях переноса цепи через молекулы растворителя или примеси существенное значение имеет активность вновь образовавшихся свободных радикалов. Если они обладают достаточно высокой активностью и способны вызвать рост новых макромолекул, общая скорость полимеризации остается без изменения. Наиболее активными переносчиками цепи являются вещества, содержащие подвижные атомы водорода (или галогена). Активность углеводородов в реакции переноса цепи зависит от строения, возраста в ряду:

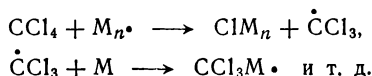


Поскольку в реакциях переноса цепи участвует и растущий макрорадикал, константа переноса цепи на растворитель c_L (отношение констант скоростей реакций переноса и роста цепи) зависит не только от строения переносчика цепи, но и от структуры

мономера. Ниже приведены константы переноса цепи на растворитель при полимеризации различных мономеров при 60 °C $c_L \cdot 10^4$:

	Стирол	Метил- метакрилат	Акрило- нитрил	Винил- ацетат
Бензол	0,018	0,075	2,46	3
Толуол	0,125	0,525	5,83	21
Этилбензол	0,67	1,35	35,7	55
Тетрахлорид углерода	90	2,4	0,85	10 000

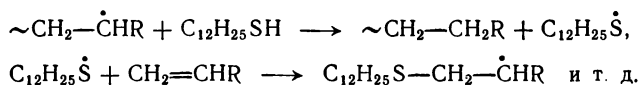
Реакцией переноса цепи на растворитель или другие вещества пользуются в промышленности для *регулирования молекулярной массы* полимеров. В присутствии таких растворителей, как тетра-хлорид углерода, реакция переноса цепи протекает легко, и в зависимости от количества растворителя получают полимеры с различными значениями молекулярной массы. Таким путем могут быть получены олигомеры, имеющие на концах молекул реакционно-способные группы, — *теломеры*:



Чем больше вводится в систему активного переносчика цепи — *регулятора*, тем ниже молекулярная масса полимера. В качестве регуляторов можно применять такие соединения, как меркаптаны, органические дисульфиды, серу и др. В присутствии регулятора получают каучуки с меньшей молекулярной массой, менее разветвленные и вследствие этого обладающие лучшими технологическими свойствами.

Эффективными регуляторами молекулярной массы полимеров при радикальной полимеризации являются меркаптаны. Изменение молекулярной массы полимера зависит от концентрации и скорости диффузии меркаптосоединений в реакционной среде. ММР полимеров, полученных в присутствии меркаптанов с короткими углеводородными цепями, шире, чем при использовании длинноцепочечных меркаптанов.

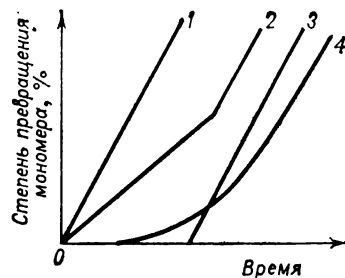
Широкое практическое применение в качестве регулятора получил *трет-додecilмеркаптан*, в присутствии которого перенос цепи протекает по схеме:



В присутствии некоторых веществ реакции переноса цепи приводят к образованию радикалов с низкой реакционной способностью, поэтому дальнейшие реакции роста цепи не развиваются, а протекает рекомбинация образовавшихся радикалов с другими, имеющимися в системе. Естественно, что при этом общая скорость полимеризации понижается, иногда вплоть до полного прекращения процесса. Такие вещества называют *ингибиторами радикальной полимеризации* и вводят в мономер для предотвращения са-

Рис. 44. Влияние ингибиторов на кинетику радикальной полимеризации:

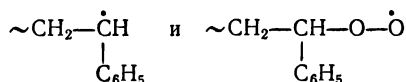
1 — полимеризация без ингибитора; 2 — замедление полимеризации; 3 — идеальное ингибирование; 4 — реальное ингибирование.



мопроизвольных реакций полимеризации в процессах его переработки или при хранении.

Даже небольшое содержание ингибитора в мономере может задержать развитие полимеризации на продолжительное время, несмотря на наличие в системе источника свободных радикалов. Ингибиторы могут действовать по-разному. Некоторые из них полностью подавляют полимеризацию, взаимодействуя с активными радикалами в момент их образования и дезактивируя их. После того как ингибитор полностью исчерпан, начинается реакция полимеризации, которая протекает со скоростью, характерной для неингибированного процесса. В этом случае присутствие ингибитора обуславливает индукционный период полимеризации (рис. 44, кривые 3 и 4). Возможна и неполная дезактивация активных радикалов, в этом случае часть их остается в системе, и полимеризация протекает без индукционного периода, но с пониженной скоростью (кривая 2). Большинство применяемых ингибиторов подавляет основную массу активных центров, поэтому полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом и с пониженной скоростью в начале процесса. По мере расходования ингибитора дезактивируется все меньшее число свободных радикалов и скорость полимеризации постепенно возрастает, достигая скорости неингибированной полимеризации при полном исчерпании ингибитора.

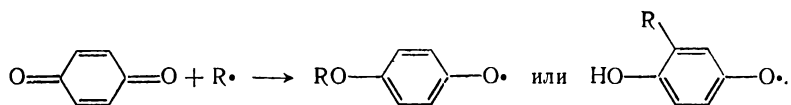
Часто ингибитором полимеризации может служить кислород, способный присоединяться к свободным радикалам с образованием пероксирадикалов $\text{ROO}\cdot$. Если активность радикала $\text{R}\cdot$ больше активности пероксирадикала, кислород будет ингибировать полимеризацию, что наблюдается в случае полимеризации мономеров, дающих высокоактивные вторичные радикалы (например, при полимеризации винилацетата). В то же время при полимеризации стирола активности радикалов



близки, поэтому скорость полимеризации стирола в присутствии кислорода не меняется.

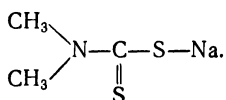
Сильными ингибиторами полимеризации являются полифенолы, диамины. Эти вещества при полном отсутствии кислорода не проявляют своих ингибирующих свойств. При наличии кислорода гидрохинон превращается в бензохинон, который образует с активными радикалами семихиноидные радикалы, не способные

участвовать в дальнейшем развитии процесса:



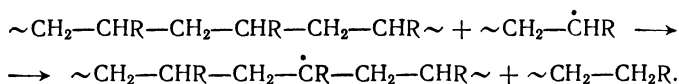
Активно ингибируют радикальную полимеризацию различные нитросоединения, алкилированные фенолы, древесно-смоляной антиполимеризатор, содержащий около 65 % различных фенолов и другие соединения.

Ингибирование процессов полимеризации применяется также и для прекращения реакций роста цепи при достижении оптимальной степени превращения мономеров. Вводимые в систему ингибиторы в этом случае называют *прерывателями* или *стопперами*. Они не только связывают имеющиеся в системе свободные радикалы, но и взаимодействуют с оставшимся инициатором, предотвращая образование новых радикалов. Наиболее распространенными в промышленности синтетического каучука стопперами являются гидрохинон и диметилдитиокарбамат натрия:



Реакции переноса цепи через мономер приводят к образованию высокоактивных радикалов, однако роль этих реакций для большинства мономеров невелика. Действительно, если константа скорости реакции переноса цепи на мономер соизмерима с константой скорости роста цепи, отрыв атома водорода от молекулы мономера становится столь же вероятным, как и присоединение молекулы мономера к свободному радикалу, и такой мономер не образует высокомолекулярных соединений при радикальной полимеризации (например, пропилен, изобутилен и др.). Константа переноса цепи на мономер $c_m = k_{\text{пер}}/k_2$ характеризует вероятность этой реакции.

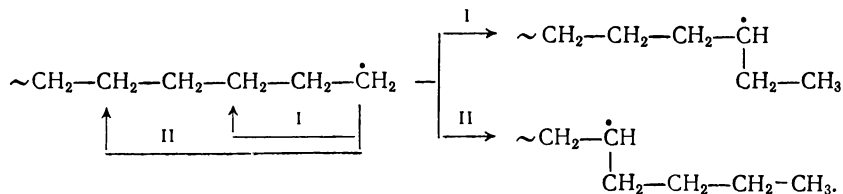
При отрыве атома водорода (или галогена) от макромолекулы полимерная цепь вновь переходит в активное состояние, причем активный центр может образоваться в любой ее точке:



В результате встречи образовавшегося активного центра с молекулами мономера начинается рост полимерной цепи в боковом ответвлении, происходит разветвление полимерной молекулы. В этом случае образуются длинноцепочечные разветвления.

Но возможен и иной механизм переноса цепи через полимер, приводящий, например, при полимеризации этилена к появлению

этильных или бутильных боковых групп:



Для полиэтилена низкой плотности на каждые 100 метиленовых звеньев приходится одно разветвление, причем на одну бутильную группу приходится две этильные.

Реакции переноса цепи через полимер приводят к тому, что при радикальной полимеризации трудно получить полимер строго линейный, чаще всего получаются разветвленные полимеры. С увеличением степени превращения мономера повышается концентрация полимерных молекул в системе, и реакции переноса цепи через полимер становятся более вероятными. Поэтому при радикальной полимеризации нецелесообразно проводить процесс до высоких степеней превращения. В присутствии регуляторов молекулярной массы образуются полимеры с менее разветвленной структурой, так как свободные радикалы значительно легче взаимодействуют с молекулами переносчика цепи, чем с макромолекулами, и вероятность переноса цепи через полимер уменьшается.

Большую роль играют реакции переноса через полимер при *ω-полимеризации*, сопровождающейся образованием малонабухающего и непрозрачного полимера сетчатой структуры. Такие полимеры могут образоваться при производстве, транспортировке и переработке диеновых углеводородов, а также в ходе реакций полимеризации. В промышленности они называются губчатыми, *ω*-полимерами или попкорн-полимерами.

Зародыш полимера может возникнуть в любой части аппарата, после чего частица *ω*-полимера разрастается с большой скоростью. При росте *ω*-полимера в замкнутом пространстве могут возникнуть большие напряжения, приводящие к разрыву аппарата или арматуры. Очистка аппарата от *ω*-полимера — очень трудоемкий процесс, трудно поддающийся механизации.

Скорость *ω*-полимеризации подчиняется уравнению:

$$\frac{dW}{dt} = kW,$$

где W — масса *ω*-полимера в данный момент времени; k — константа скорости *ω*-полимеризации.

Относительно механизма образования *ω*-полимера имеется единое мнение, изложенное в работах Праведникова и Медведева. Авторы считают, что первоначальная частица *ω*-полимера образуется из-за неравномерной концентрации свободных радикалов, при этом в определенных участках системы вследствие протекания реакций переноса цепи на полимер образуются участки полимера, сшитые в трехмерную сетку. Молекулы мономера свободно

диффундируют в образовавшуюся сетку, полимерные же молекулы, будучи сшиты, не могут выйти из уплотнения. Внутри уплотнения развивается процесс полимеризации, что приводит к быстрому разрастанию полимера и, следовательно, к увеличению осмотического давления и возрастанию напряженности полимерной сетки. В результате этого происходит разрыв отдельных, наиболее напряженных цепей с образованием новых макрорадикалов.

Поскольку образовавшиеся радикалы жестко закреплены на ω -полимере, реакции обрыва цепи за счет рекомбинации или диспропорционирования оказываются невозможными и образование ω -полимера очень быстро распространяется на весь объем реакционного пространства, заполненного мономером. К образованию губчатых полимеров наиболее склонны диеновые соединения, однако, если в стирол ввести затравку ω -полимера бутадиена, рост затравки продолжается. Для предотвращения реакций ω -полимеризации в систему вводят специальные ингибиторы, не препятствующие протеканию линейных реакций полимеризации.

2.5. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Скорость реакций радикальной полимеризации зависит от температуры точно так же, как скорость большинства химических реакций: с повышением температуры на 10°C скорость полимеризации возрастает примерно в 2 раза. Однако этим в промышленности синтетических каучуков не пользуются, так как с повышением температуры полимеризации развиваются некоторые нежелательные побочные реакции, приводящие к ухудшению технических свойств получаемых каучуков.

На рис. 45 приведена типичная кинетическая кривая радикальной полимеризации, которую можно разделить на несколько участков. Индукционный период обусловлен наличием в системе различных примесей, способных ингибировать процесс полимеризации. По мере уменьшения их содержания концентрация активных

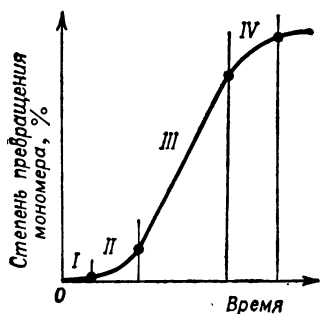


Рис. 45. Типичная кинетическая кривая радикальной полимеризации:

I — период ингибирования; II — период ускорения; III — стационарный период; IV — период замедления.

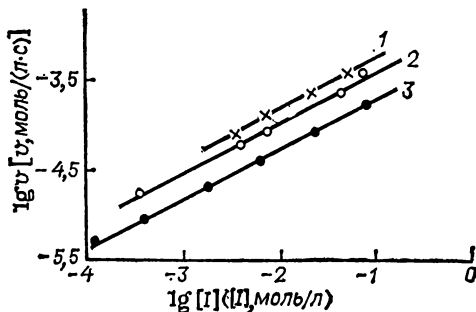


Рис. 46. Влияние концентрации динитрида азобисизомасляной кислоты (1) и бензоилпероксида (2, 3) на скорость полимеризации метилметакрилата (1, 2) и стирола (3).

свободных радикалов возрастает и, наконец, становится постоянной. Следовательно, по окончании индукционного периода скорости реакций образования активных центров и их исчезновения становятся равными. По достижении степени превращения 70—90 % скорость полимеризации заметно падает вследствие снижения концентрации мономера, и кривая резко изгибается, приближаясь к значению степени превращения 100 %, но практически никогда его не достигая.

Скорости основных реакций, протекающих в системе, можно выразить при помощи обычных уравнений скоростей химических реакций.

$$\text{Иницирование: } v_1 = k_1 [I].$$

$$\text{Рост цепи: } v_2 = k_2 [M \cdot] [M].$$

$$\text{Диспропорционирование: } v_3' = k_3' [M \cdot]^2.$$

$$\text{Рекомбинация: } v_3'' = k_3'' [M \cdot]^2.$$

$$\text{Перенос цепи на мономер: } v_4' = k_4' [M \cdot] [M].$$

$$\text{Перенос цепи на растворитель или регулятор: } v_4'' = k_4'' [M \cdot] [L].$$

где $k_1, k_2, k_3', k_3'', k_4', k_4''$ — константы скоростей соответствующих реакций; $[I], [M], [M \cdot], [L]$ — концентрация инициатора, мономера, свободных радикалов и растворителей (или регулятора).

При реакциях переноса цепи количество свободных радикалов в системе не изменяется, поэтому скорость исчезновения свободных радикалов в системе складывается только из скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации:

$$v_3 = v_3' + v_3'' = (k_3' + k_3'') [M \cdot]^2 = k_3 [M \cdot]^2.$$

В соответствии с приведенными кинетическими уравнениями мономер расходуется только в реакциях роста цепи и переноса цепи на мономер, но вклад последней в расход мономера настолько мал, что им можно пренебречь. Тогда суммарную скорость процесса полимеризации (равную уменьшению концентрации мономера в единицу времени) можно представить в виде:

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = k_2 [M] [M \cdot].$$

Входящую в это уравнение неизвестную (и трудно определяемую экспериментально) величину $[M \cdot]$ легко выразить через известные параметры процесса, основываясь на равенстве скоростей иницирования и обрыва цепей:

$$v_1 = v_3 \quad \text{или} \quad k_1 [I] = k_3 [M \cdot]^2.$$

Отсюда:

$$[M \cdot] = (k_1/k_3)^{1/2} [I]^{1/2}.$$

Подставив эту величину в уравнение скорости процесса, получим:

$$v = k_2 (k_1/k_3)^{1/2} [M] [I]^{1/2} = k_{\Phi} [M] [I]^{1/2}.$$

Таким образом, скорость инициированной полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера и корню квадратному из концентрации инициатора, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 46).

При рассмотрении кинетических закономерностей радикальной полимеризации обычно считают v_2 и v_3 не зависящими от природы среды. Это допущение не всегда справедливо, поскольку макрорадикалы и растворитель могут образовывать донорно-акцепторные комплексы, от времени жизни которых могут существенно изменяться не только значения k_2 и k_3 , но и механизм возможных реакций обрыва. Кроме того, в зависимости от природы и концентрации растворителя изменяются размеры макромолекулы-клубка и при использовании плохих растворителей сжатие макромолекулы-клубка может существенно ограничить возможность диффузии молекул мономера к активным центрам.

Хомиковский и Громов предложили оценивать влияние растворителя на скорость полимеризации значением так называемого τ -соотношения. Оно равно отношению времен жизни донорно-акцепторных комплексов молекул растворителя с макрорадикалом τ_s и молекулой мономера τ_m . При $\tau_s = \tau_m$ растворитель является инертным, при $\tau_m > \tau_s$ скорость полимеризации выше, чем в инертном растворителе, а при $\tau_m < \tau_s$ наблюдается обратная зависимость. Ниже приведены значения τ -соотношения при полимеризации стирола в различных растворителях при температуре 50°C:

Диметоксизтан	1,52	Бензол	1,04
Этилбензол	1,28	Диметилформамид	0,91
Тетрагидрофуран	1,09	Метиленхлорид	0,83

При отсутствии реакций переноса цепи средняя степень полимеризации n определяется соотношением скоростей реакций роста и обрыва цепи. Если все макромолекулы гибнут путем диспропорционирования, то

$$n = v_2/v_3',$$

так как число образовавшихся макромолекул равно числу прореагировавших макрорадикалов.

Если макрорадикалы гибнут в результате рекомбинации, число макромолекул оказывается вдвое меньшим, чем число макрорадикалов, тогда:

$$n = v_2/(0,5v_3'').$$

В общем случае, когда реализуются оба механизма обрыва цепи,

$$n = \frac{v_2}{v_3' + 0,5v_3''} = \frac{k_2 [M] [M \cdot]}{(k_3' + 0,5k_3'') [M \cdot]^2} = \frac{k_2 [M]}{(k_3' + 0,5k_3'') [M \cdot]}.$$

Обычно удобнее эту зависимость выражать через величину, обратную n . Тогда, обозначив через λ долю макрорадикалов, гиб-

нуших путем диспропорционирования, получим:

$$\frac{1}{n} = \frac{k'_3 + 0,5k''_3}{k_2} \frac{[M \cdot]}{[M]} = \frac{k_3\lambda + 0,5(1-\lambda)k_3}{k_2} \frac{[M \cdot]}{[M]} = \frac{(1+\lambda)k_3}{2k_2} \frac{[M \cdot]}{[M]}.$$

Заменив $[M \cdot]$ на $(k_1 k_3)^{1/2} [I]^{1/2}$, получим:

$$\frac{1}{n} = \frac{(1+\lambda)k_3}{2k_2} \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} = \frac{(1+\lambda)(k_1 k_3)^{1/2}}{2k_2} \frac{[I]^{1/2}}{[M]}.$$

Следовательно, длина образующихся макромолекул при отсутствии реакций переноса цепи прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

При одновременном протекании реакций переноса цепи скорость полимеризации не изменяется, но существенно снижается молекулярная масса получаемого полимера. В этом случае:

$$n = \frac{v_2}{v'_3 + 0,5v''_3 + v'_4 + v''_4} \quad \text{или} \quad \frac{1}{n} = \frac{v'_3 + 0,5v''_3}{v_2} + \frac{v'_4}{v_2} + \frac{v''_4}{v_2}.$$

Подставив вместо первого слагаемого полученное ранее выражение и заменив отношение k'_4/k_2 на c_M и k''_4/k_2 на c_L , получим:

$$\frac{1}{n} = \frac{(1+\lambda)(k_1 k_3)^{1/2}}{2k_2} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + c_M + c_L \frac{[L]}{[M]}.$$

Из последнего уравнения становится понятным, что с повышением константы переноса цепи на мономер c_M снижается средняя степень полимеризации. При проведении полимеризации в присутствии растворителя, способного участвовать в реакции переноса цепи, или специальных регуляторов длины цепи средняя степень полимеризации снижается с увеличением активности переносчика и его концентрации $[L]$.

Влияние давления на скорость полимеризации можно оценить по уравнению Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln k}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT},$$

где k — константа скорости реакции; ΔV — изменение объема исходных веществ и переходного комплекса.

После интегрирования от k_{p_1} до k_{p_2} и от p_1 до p_2 , получаем

$$\ln \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} = - \frac{\Delta V}{RT} (p_2 - p_1).$$

Если принять, что при иницировании каждая молекула инициатора распадается с образованием двух радикалов, а при каждом акте обрыва кинетической цепи гибнет два макрорадикала, то без учета реакций передачи цепи можно представить изменение объема в реакции полимеризации следующим образом:

$$\Delta V_{\text{эфф}} = 0,5\Delta V_1 + \Delta V_2 - 0,5\Delta V_3,$$

где ΔV_1 , ΔV_2 , ΔV_3 — изменения объема при иницировании, росте и обрыве цепи соответственно.

Так как при иницировании мы полагаем, что из одной молекулы образуется 2 свободных радикала, т. е. предполагается увеличение объема ($\Delta V_1 > 0$), то повышение давления должно затормаживать реакцию иницирования.

Реакция роста цепи сопровождается уменьшением объема ($\Delta V_2 < 0$), поэтому повышение давления способствует ускорению полимеризации. Ниже приведены значения констант скоростей реакций иницирования k_1 и роста цепи k_2 при полимеризации этилена в зависимости от давления p :

p , МПа	50	100	150	175
$k_1 \cdot 10^{13}$, мл/(моль·с)	17,3	5,8	4,8	4,4
$k_2 \cdot 10^6$, мл/(моль·с)	1,2	1,8	2,6	2,9

Скорость реакций обрыва цепей с ростом давления обычно снижается, что связано с повышением вязкости системы и уменьшением подвижности макрорадикалов.

Глава 3

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионная полимеризация — это реакция образования полимера, каждый акт которой сопровождается гетеролитическим разрывом связи. Для реакций ионной полимеризации характерны следующие общие закономерности:

1) полимеризоваться могут как ненасыщенные мономеры, содержащие связи $C=C$, $C=O$, $C \equiv N$, так и циклические (чаще гетероциклические);

2) инициаторы полимеризации не только формируют активный центр, но и оказывают влияние на константы скорости роста и обрыва цепи и строение образующегося полимера;

3) скорость полимеризации и строение полимера зависят от природы среды;

4) многие реакции ионной полимеризации протекают без обрыва кинетической цепи, т. е. приводят к образованию живущих полимеров;

5) ионная полимеризация по сравнению с радикальной характеризуется более низкими энергиями активации, что приводит к менее заметному влиянию температуры на скорость образования полимера.

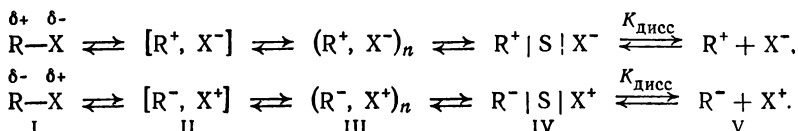
Активные центры при ионной полимеризации (R^+X^- ; R^-X^+) являются полярными образованиями, компоненты которых называют основным ионом R^+ , R^- и противоионом X^- , X^+ . В зависимости от вида ведущего иона полимеризацию называют *катионной* или *анионной*.

Если в акте роста цепи происходит ориентация молекул мономера, появляется возможность образования стереорегулярных по-

лимеров; такие процессы полимеризации называют *ионно-координационными*.

Каждый из видов ионной полимеризации является избирательным к типу мономера. Так, в катионных процессах кроме гетероциклических соединений участвуют ненасыщенные мономеры с электронодонорными заместителями, в анионных — с электроноакцепторными. Заместители играют при этом роль стабилизаторов образующихся карбокатионов или карбанионов, поскольку заряженные частицы с малой стабильностью (с высокой энергией) либо вступают в побочные реакции, либо разрушаются. Кроме заместителей при двойных связях стабилизирующие функции выполняет растворитель, сольватирующий активные центры. При понижении температуры возрастает прочность связи поляризованного активного центра с растворителем, кроме того, усиливается склонность к образованию ассоциатов, что также приводит к стабилизации активных центров.

В зависимости от условий проведения полимеризации (полярность среды, сольватирующая способность растворителя, температура, концентрация активных центров) растущие активные центры могут находиться в виде ковалентного соединения (поляризованные молекулы — I), контактных ионных пар (II), ассоциированных ионных пар (III), сольватно-разделенных пар (IV) и свободных ионов (V):



Константа диссоциации $K_{\text{дисс}}$ зависит от природы основного иона и противоиона, диэлектрической проницаемости среды ϵ , температуры (T), размеров ионных радиусов:

$$-\ln K_{\text{дисс}} = z^2 / a \epsilon k T,$$

где z — заряд ионов; a — сумма ван-дер-ваальсовых ионных радиусов; k — постоянная Больцмана.

Если активный центр представляет собой поляризованную молекулу или контактную ионную пару, полимеризация возможна при условии преодоления мономером взаимодействия между основным ионом и противоионом.

Сольватация активных центров облегчает молекулам мономера доступ к основному иону и способствует повышению скорости роста цепи. Усилению взаимодействия между основным ионом и растворителем способствуют малые размеры иона и повышенная диэлектрическая проницаемость среды.

Однако, как правило, ионную полимеризацию не проводят в растворителях с высокой полярностью, поскольку они либо разрушают инициатор, либо образуют с ним устойчивые комплексы. Поэтому в промышленности применяют слабо полярные растворители, например, этилен- и метиленхлориды, углеводороды (пентан

и др.). Введение полярных добавок приводит к ускорению полимеризации, но при этом снижается регулярность строения полимера.

Наиболее высока скорость полимеризации, если активные центры представляют собой свободные ионы, поскольку они характеризуются повышенной плотностью заряда на основном ионе по сравнению с другими видами активных центров. Ниже приведены константы скорости роста цепи k_2 при полимеризации стирола в зависимости от вида активного центра:

	$T, ^\circ\text{C}$	$k_2, \text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
Радикальная полимеризация	20	0,035
Анионная полимеризация		
ионные пары	25	0,080
свободные ионы	25	650
Катионная полимеризация		
ионные пары	25	0,017
свободные ионы	15	3500

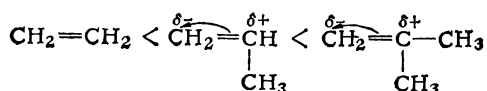
Ионная полимеризация олефинов в зависимости от природы основного иона заметно различается по скорости: катионная полимеризация, как правило, характеризуется более высокой скоростью и повышенной чувствительностью к примесям по сравнению с анионной. Это связано с более высокой активностью карбкатионов R_3C^+ , имеющих два вакантных места во внешней оболочке, по сравнению с карбанионом R_3C^- , у которого внешняя оболочка заполнена полностью.

3.1. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Катионная полимеризация — это реакция образования полимера путем присоединения молекулы мономера к положительно заряженной активной частице. Растущая цепь, как и активный иницирующий центр, несут положительный заряд.

По катионному механизму полимеризуются ненасыщенные углеводороды, альдегиды (формальдегид, ацетальдегид и др.), кетоны, сложные эфиры, циклические соединения.

Из олефинов наибольшей активностью в катионной полимеризации характеризуются мономеры с электронодонорными заместителями, повышающими электронную плотность двойной связи, поэтому активность мономеров повышается в ряду:



Мономеры, содержащие электроноакцепторные заместители, либо малоактивны в катионной полимеризации, либо вообще не полимеризуются по этому механизму. Это объясняется взаимодействием активного центра не с двойной связью мономера, а с заместителями.

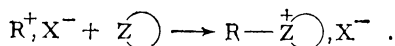
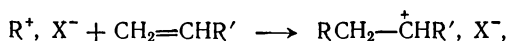
Диеновые углеводороды также могут участвовать в катионной полимеризации, но при этом наблюдаются побочные процессы

циклизации, кроме того, возможно образование сшитых полимеров, не представляющих практической ценности.

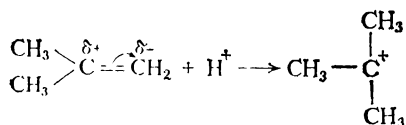
В катионной полимеризации участвуют циклические простые эфиры, из них практическое значение для синтеза эластомеров имеют тетрагидрофуран и эпихлоргидрин. Из циклических формалей и ацеталей наиболее применим триоксан — циклический тример формальдегида. Полимеры, полученные на его основе с добавкой этиленоксида (диоксаланы), представляют собой термостойкие пластмассы.

3.1.1. Иницирование

При полимеризации олефинов и гетероциклических мономеров образование активного центра в общем виде можно представить в виде схем:



Процессы катионной полимеризации обычно иницируются соединениями кислотного характера, являющимися акцепторами электронов или электронных пар (кислоты Льюиса). Это могут быть протонные кислоты (например, $HClO_4$, Cl_3CCOOH , H_2SO_4 и др.), апротонные кислоты (галогениды металлов III—IV групп), соли карбония или оксония типа R_3C^+ , A^- и R_3O^+ , A^- и др. Простейшим случаем иницирования катионной полимеризации является использование протонной кислоты, отдающей протон молекуле мономера:



Этот вид иницирования полимеризации изобутилена наблюдал впервые в 1877 г. Бутлеров.

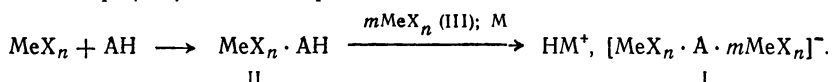
Не все протонные кислоты могут выступать в качестве инициаторов полимеризации. Так, если анион кислоты является более сильным нуклеофилом, чем двойная связь мономера, полимеризация невозможна, поскольку карбокатион легче взаимодействует с анионом кислоты. Поэтому, например, галогеноводороды образуют с ненасыщенными соединениями продукты присоединения и не иницируют полимеризацию.

Интерес представляют кислые гетерогенные инициаторы, состоящие из комплексов кислот и солей протонных кислот. В этом случае противоион является слабым нуклеофилом; мономер, адсорбируясь на поверхности катализатора, реагирует с протонами кислоты, и образовавшийся карбокатион легко взаимодействует со следующими молекулами мономера.

Более распространены в качестве инициаторов катионной полимеризации кислоты Льюиса общего вида MeX_n (где X — галоген, Me — B, Al, Ti, Sn), часто называемые *катализаторами Фриделя — Крафта*. Наиболее активны галогениды бора и алюминия, так как у атомов этих металлов отсутствуют *d*-электроны во внешней орбитали. Подобные электроны, имеющиеся в атомах титана и олова, взаимодействуют с карбкатионами и снижают их активность.

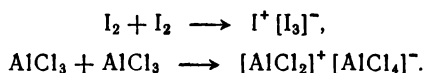
Такие инициаторы обычно предварительно образуют активные заряженные частицы (преиницирование), которые взаимодействуют с молекулой мономера с образованием карбкатиона.

В неполярных средах кислоты Льюиса ассоциированы, а введение полярной добавки или слабополярного растворителя АН может привести к явлениям специфической сольватации свободной кислоты Льюиса. При этом в формировании активного центра (I) участвует сольватированный инициатор (II), ассоциированный инициатор (III) и мономер:

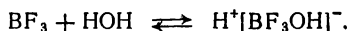


Если скорость образования II значительно превышает скорость образования I, то оказывается существенным порядок введения компонентов системы. В этом случае при раздельном введении кислоты Льюиса и АН образование полимера не наблюдается.

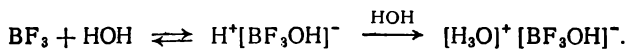
Преиницирование возможно по двум различным механизмам. Первый связан с гетеролитическим расщеплением инициатора:



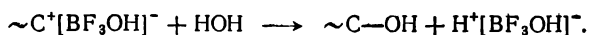
Но значительно чаще активный центр формируется при бимолекулярной реакции кислоты Льюиса с протонодонорами:



Весьма существенным оказывается соотношение кислоты Льюиса и протонодонора. Так, при использовании фторида бора и воды избыток последней приводит к образованию соли оксония:



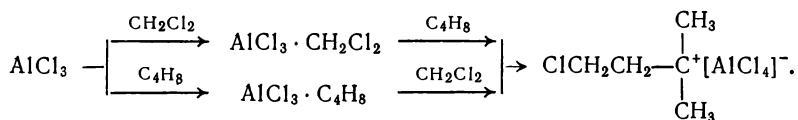
Последний имеет более низкую активность в реакции с мономером, чем протон. Кроме того, избыточный протонодонор может участвовать в реакциях переноса цепи, поэтому увеличение его концентрации свыше эквимольного соотношения приводит к снижению молекулярной массы полимера:



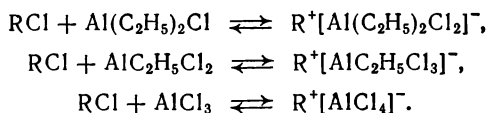
В качестве протонодоноров кроме воды могут использоваться эфиры, спирты. Замечено повышение действия протонодонора при

применении вместо метанола синергической смеси спирта и фенолов. Например, при полимеризации изобутилена в присутствии BF_3 скорость процесса резко возрастает при введении в качестве протонодонора смеси метанола и бис(2-гидрокси-5-метил-3-*трет*-бутилфенил)метана (стабилизатор агидол-2). Такое синергическое действие связано с сочетанием кислых свойств фенола и высокой сольватирующей способности метанола по отношению к отщепляющемуся протону.

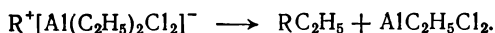
Функцию протонодонора может выполнять растворитель. Например, при полимеризации изобутилена в среде метиленхлорида под действием AlCl_3 скорость процесса не зависит от содержания воды. Образование карбкатиона в этой системе можно представить схемой, учитывающей возможность двух маршрутов иницирования:



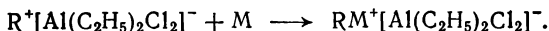
В последнее время промышленное значение при получении полиизобутилена и бутилкаучука имеют инициаторы, состоящие из смеси хлорида алюминия, триалкилалюминия и алкилалюминий-галогенидов. Образование заряженных активных частиц можно представить следующим образом:



Характерно, что если формирование активного центра происходит в отсутствие мономера, первая реакция не приводит к иницированию полимеризации, поскольку образовавшийся карбкатион диспропорционируется с образованием насыщенного углеводорода и алкилалюминийдихлорида:

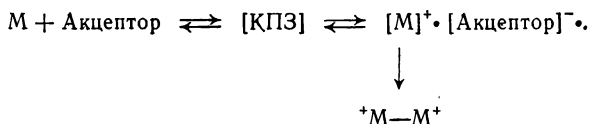


В присутствии мономера карбкатион более активно взаимодействует с молекулой мономера, чем с алкильной группой противоиона, что приводит к началу полимеризации:

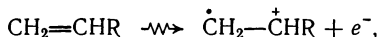


Иницирование катионной полимеризации может осуществляться также путем переноса электрона от мономера к акцептору. К числу таких инициаторов относятся комплексы хлоридов переходных металлов с такими органическими лигандами, как антрацен, фенантрен, нафталин, нитросоединения, тетрахлорид углерода. При этом акцептор и мономер образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ), выделяющий катион-радикал мономера, последний

после рекомбинации превращается в бикатон:



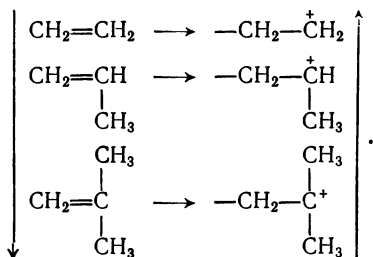
Катионная полимеризация ненасыщенных мономеров может проводиться при очень низких температурах под действием облучения. Вначале образуется катион-радикал:



который после рекомбинации превращается в бикатон. С помощью этого метода инициирования можно получать полимеры при очень низких концентрациях активных центров.

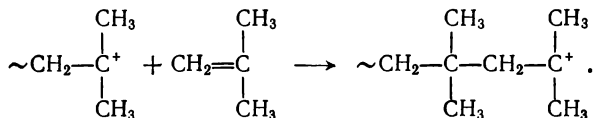
3.1.2. Рост цепи

Активный центр при катионной полимеризации представляет собой электрофил, причем его электронодефицитность зависит от строения применяемого мономера. Например, при переходе от этилена к пропилену и изобутилену следует ожидать образования неравноценных по активности карбкатионов:



Направление стрелок на этой схеме соответствует повышению активности. Таким образом, чем активнее мономер, т. е. чем больше нуклеофильность двойной связи, тем стабильнее карбкатион вследствие частичной делокализации заряда при взаимодействии с заместителями.

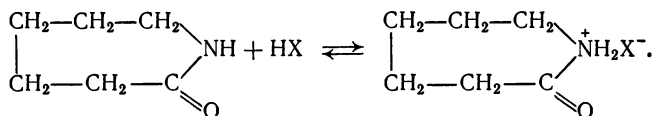
Полимеризация замещенных олефинов протекает с образованием полимера, построенного по типу «голова к хвосту»:



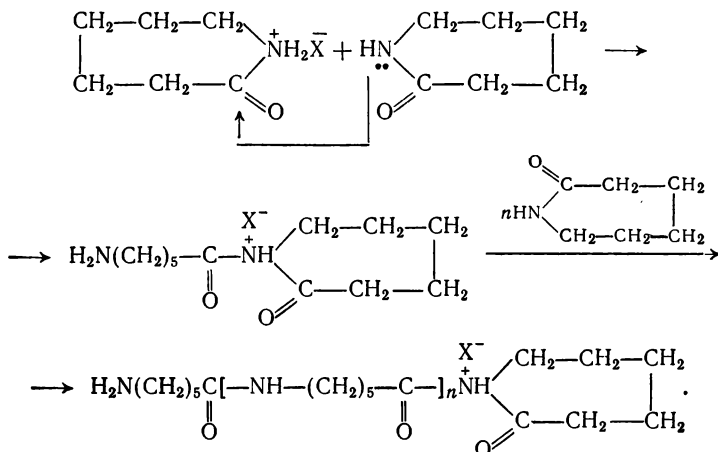
Это объясняется поляризацией молекулы мономера за счет заместителей.

При полимеризации по катионному механизму гетероциклических соединений возможность образования высокомолекулярного продукта определяется главным образом термодинамической устойчивостью цикла. Наиболее склонны к по-

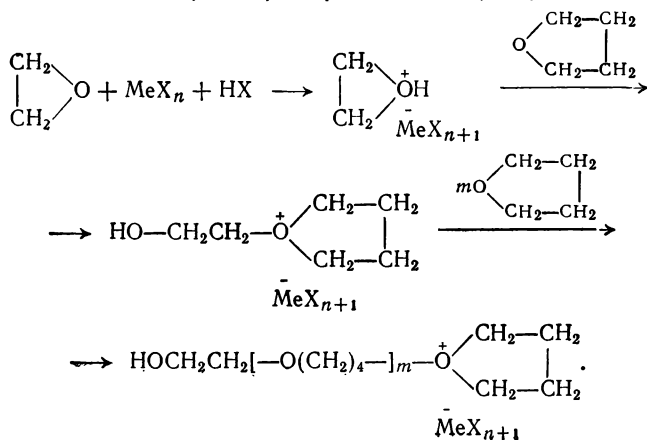
лимеризации напряженные циклы, содержащие 3, 4, 7—11 атомов. Пяти- и шестичленные циклы термодинамически устойчивы и полимеризуются с трудом. Одним из наиболее распространенных мономеров такого типа является ϵ -капролактам при взаимодействии которого с протонными кислотами или кислотами Льюиса образуются активные центры с положительным зарядом на атоме азота:



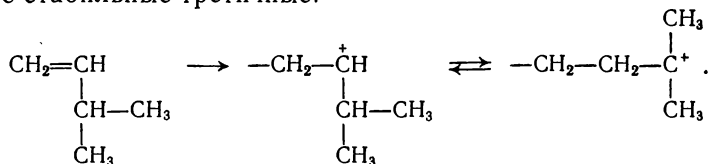
Рост цепи осуществляется путем атаки атомом азота молекулы циклического мономера карбонильной группы активного центра, сопровождающейся раскрытием цикла:



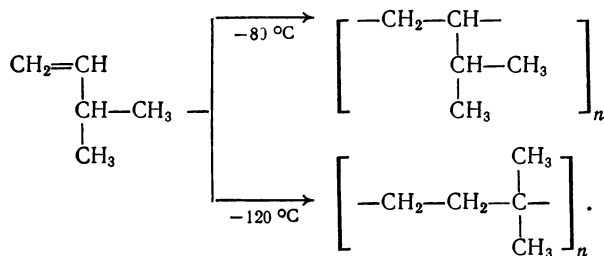
По аналогичной схеме протекает полимеризация циклического простого эфира — тетрагидрофурана. Пятичленная циклическая молекула этого мономера термодинамически достаточно стабильна, поэтому для образования активного центра часто бывает необходимым присутствие *протора* — вещества, способного при взаимодействии с кислотой Льюиса и протонодонором превращаться в оксониевый ион. В качестве проторов применяют, например, этиленоксид:



Рост цепи при катионной полимеризации может сопровождаться изомеризацией макроиона (*изомеризационная полимеризация*). Например, при полимеризации 3-метил-1-бутена наблюдается изомеризация термодинамически менее выгодных вторичных центров в более стабильные третичные:



Изомеризация сопровождается миграцией атома водорода (изомеризационная полимеризация с гидридным сдвигом), причем вероятность этого процесса возрастает с понижением температуры. Поэтому из одного и того же мономера при различных температурах могут быть получены полимеры различной структуры:

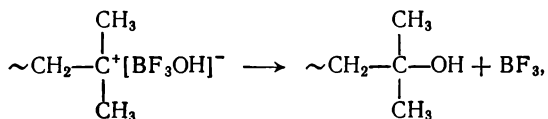


Может протекать изомеризационная полимеризация за счет сдвига связей. Например, при полимеризации диеновых мономеров по катионному механизму возможно образование циклов (циклополимеризация):

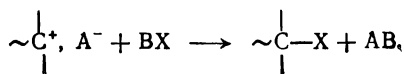


3.1.3. Обрыв цепи

Одной из причин обрыва цепи при катионной полимеризации является захват растущим макрокатионом аниона либо из состава противоиона



либо при реакциях с различными примесями, играющими роль доноров анионов:



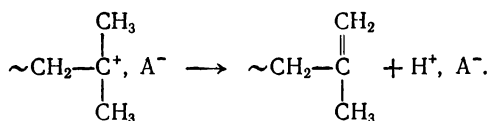
При этом происходит обрыв кинетической цепи, поскольку образующиеся соединения не способны к дальнейшему иницированию реакций полимеризации. Такой механизм обрыва цепей является единственным, приводящим к обрыву кинетической цепи при катионной полимеризации.

В присутствии некоторых инициаторов, например HClO_4 , константа скорости роста цепи превышает константу обрыва цепи, поэтому полимеризация мономера идет до полного его исчерпания. При этом реакция обрыва кинетической цепи практически не протекает. Ниже приведены отношения констант скоростей реакций обрыва и роста полимерной цепи при полимеризации стирола в дихлорэтано при 25°C в присутствии различных инициаторов:

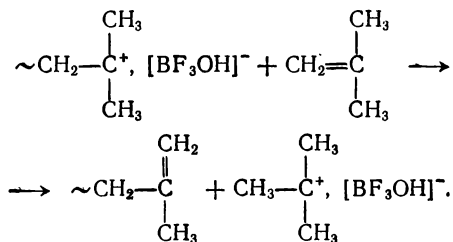
	$(k_3/k_2) \cdot 10^2$		$(k_3/k_2) \cdot 10^2$
H_2SO_4	0,89	HBr	3,3
FSO_3H	0,2	CCl_3COOH	8,0
SnCl_4	2,25		

Большое влияние на константу скорости обрыва цепи оказывает природа мономера. Например, под действием моногидрата тетрагидрата титана стирол полимеризуется практически без обрыва кинетической цепи, в то время как в случае изобутилена обрыв имеет место. Константа скорости реакции обрыва цепи значительно возрастает в неполярных средах. Например, в системе стирол — тетрагидрид олова — растворитель молекулярная масса полимера уменьшается в 5 раз при переходе от нитробензола ($\epsilon = 36$) к бензолу ($\epsilon = 2,3$).

Другим видом реакций, приводящих к обрыву цепи, является отщепление протона или другого катиона от растущей макромолекулы, при этом регенерируется активный центр:



Такие реакции называют переносом цепи на инициатор. При отщеплении протона от растущей макромолекулы возможен перенос цепи через молекулу мономера:



Перенос цепи на мономер при катионной полимеризации протекает легче, чем при радикальной, поэтому молекулярная масса

Константы переноса цепи на мономер при катионной полимеризации

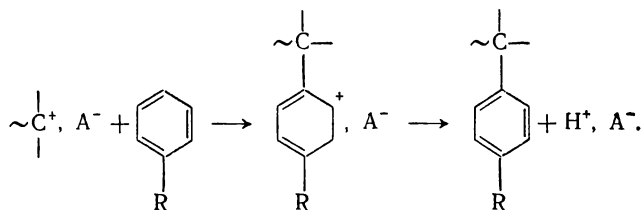
Мономер	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	$c_M \cdot 10^2$
Стирол	$TiCl_4 \cdot H_2O$	Бензол—дихлорэтан	30	1,5
	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	То же	30	0,8
	$SnCl_4 \cdot CCl_3COOH$	Бензол	30	5,3
	$SnCl_4 \cdot CCl_3COOH$	Дихлорэтан	30	0,58
α -Метилстирол	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Гексан	-50	0,09
	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Метиленхлорид	-50	0,02

получаемых полимеров при катионных процессах ниже, чем при радикальных.

Особенно легко такие реакции переноса цепи на мономер протекают при использовании этилена и пропилена, поэтому практически невозможно получить высокомолекулярные полиэтилен и полипропилен при катионной полимеризации.

Константа переноса цепи зависит от природы катализатора и мономера, а также от полярности среды (табл. 7).

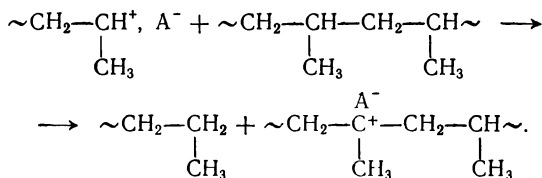
Реакция переноса цепи может протекать через растворитель, особенно при использовании ароматических углеводовородов;



Ниже приведены константы переноса цепи на ароматические соединения при полимеризации стирола под действием $SnCl_4$ при 0°C в среде CCl_4 — $C_6H_5NO_2$:

	$c_S \cdot 10^3$		$c_S \cdot 10^3$
Толуол	8,8	Нафталин	37,0
<i>n</i> -Ксилол	10,5	Фенантрен	45,0
<i>m</i> -Ксилол	134,0	Антрацен	442,0

Перенос цепи может осуществляться и через молекулу полимера путем перехода гидрид-иона H^- от макромолекул:



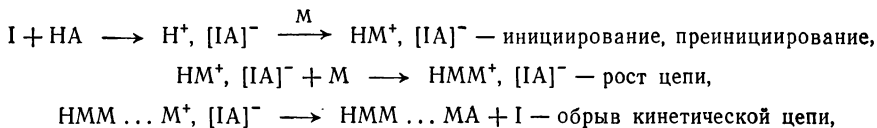
Эти реакции являются причиной образования разветвленных макромолекул.

Кинетические закономерности катионной полимеризации существенно различаются в зависимости от природы активного центра, полярности среды и механизма обрыва кинетических или материальных цепей.

Рассмотрим случай, когда полимеризация имеет стационарный период, т. е. когда можно выделить на кинетической кривой участок, характеризующийся постоянным угловым коэффициентом. Для некоторых очень быстрых катионных процессов этого сделать не удастся. Например, при полимеризации изобутилена под влиянием BF_3 или AlCl_3 при температуре -100°C процесс завершается менее чем за 1 мин, и стационарное состояние не достигается.

Установление факта стационарного состояния еще недостаточно для описания формальной кинетики процесса, так как во многих случаях системы инициатор — мономер — растворитель оказываются гетерогенными.

Примем допущение о гомогенности системы и представим элементарные стадии инициирования, роста и обрыва кинетических цепей уравнениями:



где I, HA, M — соответственно инициатор, протонодонор и мономер.

Тогда скорости элементарных реакций можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{I}] [\text{HA}] [\text{M}], \\ v_2 &= k_2 [\text{HM}^+, \text{IA}^-] [\text{M}], \\ v_3 &= k_3 [\text{HM}^+, \text{IA}^-]. \end{aligned}$$

Из условия стационарности $v_3 = v_1$, и тогда концентрация активных центров равна:

$$k_3 [\text{HM}^+, \text{IA}^-] = k_1 [\text{I}] [\text{HA}] [\text{M}]; \quad [\text{HM}^+, \text{IA}^-] = (k_1/k_3) [\text{I}] [\text{HA}] [\text{M}].$$

Подставим найденные значения в выражение для скорости роста цепи:

$$v_2 = k_2(k_1/k_3) [\text{I}] [\text{HA}] [\text{M}]^2.$$

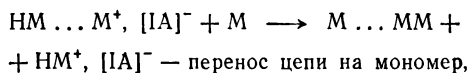
Средняя степень полимеризации при отсутствии реакций переноса цепи может быть найдена как

$$\bar{n} = (v_2/v_3) = (k_2/k_3) [\text{M}].$$

При учете реакций переноса цепи через мономер (v'_4), инициатор (v''_4) и растворитель (v'''_4)

$$\bar{n} = \frac{v_2}{v_3 + v'_4 + v''_4 + v'''_4}.$$

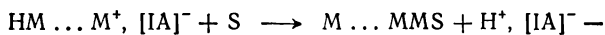
Запишем уравнения реакций переноса цепей и найдем соответствующие им выражения скоростей процессов:



$$v'_4 = k'_4 [\text{HM} \dots \text{M}^+, \text{IA}^-] [\text{M}];$$



$$v''_4 = k''_4 [\text{HM} \dots \text{M}^+, \text{IA}^-];$$



перенос цепи на растворитель,

$$v'''_4 = k'''_4 [\text{HM} \dots \text{M}^+, \text{IA}^-] [\text{S}].$$

Подставим найденные значения v'_4 , v''_4 и v'''_4 в выражение для степени полимеризации, причем учтем, что в стационарный период можно полагать, что концентрации активных центров $[\text{HM}^+, \text{IA}^-]$ и $[\text{HM} \dots \text{M}^+, \text{IA}^-]$ близки:

$$\bar{n} = \frac{k_2 [\text{M}]}{k_3 + k'_4 [\text{M}] + k''_4 + k'''_4 [\text{S}]}.$$

Удобнее эту зависимость представить в виде:

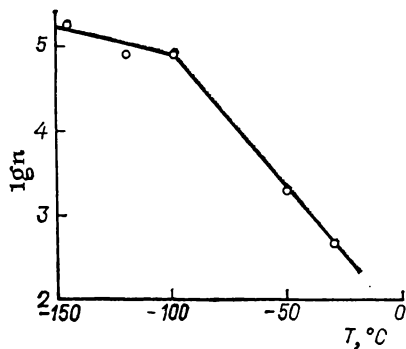
$$1/\bar{n} = (k_3/k_2) [\text{M}]^{-1} + c_M + c_I [\text{M}]^{-1} + c_S [\text{S}] [\text{M}]^{-1}.$$

Таким образом, в отличие от радикальной полимеризации скорость катионной полимеризации пропорциональна не корню квадратному, а концентрации инициатора и протонодонора в первой степени. При увеличении концентрации растворителя и мономера, способных участвовать в переносе кинетической цепи, степень полимеризации снижается.

Зависимость скорости полимеризации от температуры не идентична для различных случаев. С понижением температуры возрастает степень диссоциации ионных пар на свободные ионы, но скорость реакции на каждом типе активных центров уменьшается. Так, при полимеризации изобутилена в среде CH_2Cl_2 под действием гидрата тетрахлорида титана доля активных центров в виде свободных ионов при 0°C составляет 72 %, а при -95°C — 97 %. Поскольку рост цепей на свободных ионах при любой температуре идет быстрее, чем на ионных парах, такое изменение их соотношения может нарушить обычный ход температурной зависимости скорости полимеризации. Поэтому некоторые процессы катионной полимеризации при понижении температуры ускоряются, а в отдельных случаях зависимость скорости от температуры имеет экстремальный характер.

Следовательно, суммарная энергия активации процессов катионной полимеризации может быть отрицательной величиной или меняться в зависимости от температуры. Так, при полимеризации стирола в присутствии различных катализаторов и растворителей энергия активации меняется от $-35,6$ до $+58,6$ кДж/моль.

Рис. 47. Температурная зависимость степени полимеризации полиизобутилена (катализатор AlCl_3).



Независимо от механизма реакций обрыва цепи энергия активации этой стадии процесса всегда больше, чем для стадии роста цепи. Поэтому с ростом температуры молекулярная масса полимера снижается (рис. 47). Непостоянство энергии активации проявляется здесь в изменении угла наклона кривой при температуре около -100°C , что может быть связано с изменением характера реакций обрыва: при более низких температурах преобладает перенос цепи на мономер, при более высоких — на растворитель.

3.2. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Анионная полимеризация — это реакция образования полимера путем присоединения молекул мономера к отрицательно заряженному активному центру. В результате каждого акта присоединения растущая частица сохраняет отрицательный заряд. В целом система не несет заряда, поскольку он компенсируется наличием электроположительных противоионов.

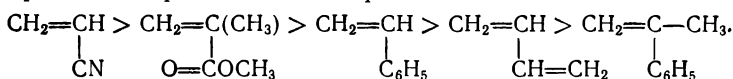
Реакции анионной полимеризации получили развитие в начале XX века, и открытия в этой области связаны с именами Меттьюза, Стрейнджа, Харриеса, Лебедева, Штаудингера, Шленка, Циглера и др.

Процессы анионной полимеризации представляют несомненный интерес для современной техники, поскольку они позволяют получать полимеры бутадиена и изопрена, содержащие преимущественно 1,4-звенья, олигомеры с реакционноспособными концевыми группами, термоэластопласты различного химического строения, статистические сополимеры диенов и олефинов, конкурирующие по свойствам с аналогичными полимерами, полученными радикальной полимеризацией.

Историческое значение анионной полимеризации заключается в том, что первые в мире синтетические каучуки были получены в промышленности анионной полимеризацией бутадиена. В основе этого процесса лежали оригинальные идеи Лебедева, явившегося инициатором, а далее руководителем работ по созданию технологического процесса полимеризации и его промышленного освоения.

По анионному механизму полимеризуются диеновые, этиленовые мономеры, карбонильные соединения, циклические мономеры (чаще гетероциклы). Из ненасыщенных мономеров наиболее легко полимеризуются соединения с электроноакцепторными заместителями. По относительной активности наиболее распространенные

мономеры можно расположить в ряд:

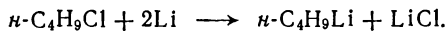


При оценке активности мономера в анионной полимеризации учитывают возможность превращения его в относительно стабильный карбанион, способный взаимодействовать с молекулой мономера. Иногда такому взаимодействию препятствуют стерические затруднения, например, проявляющиеся для 1,1-дифенилэтилена. При наличии в молекуле мономера нескольких групп, способных конкурировать в реакции с карбанионом (например, карбонильной группы и ненасыщенности в эфирах акриловых кислот), могут образовываться полимеры, имеющие различное химическое строение.

3.2.1. Инициирование

Наиболее распространенными инициаторами анионной полимеризации являются металлоорганические соединения, получаемые специально (например, алкилы щелочных металлов) или непосредственно в процессе полимеризации при взаимодействии металла с мономером. Практическое значение имеют только соединения щелочных и щелочноземельных металлов.

Алкилы щелочных металлов обычно получают из хлоралкилов и металлов:

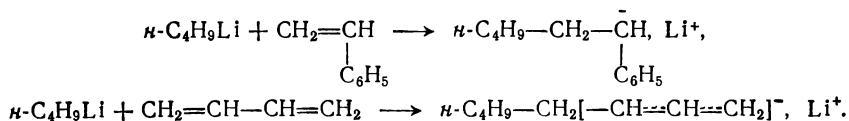


Наиболее распространенными инициаторами этого типа являются бутиллитий (*н*-, *втор*-, *трет*-), барий-, магний-, кальцийорганические соединения. Эти инициаторы являются монофункциональными в отличие от других классов инициаторов анионной полимеризации, приводящих к образованию бианионов.

В ряду инициаторов *н*-, *втор*- и *трет*-бутиллитий последний является наиболее активным, поскольку он менее склонен к ассоциации в растворах по сравнению с *н*-бутиллитием. В растворах углеводородов $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ существует преимущественно в виде гексамера. Активной является неассоциированная форма инициатора, концентрация которой определяется равновесием:



Такой неассоциированный инициатор взаимодействует с молекулами мономера, образуя карбанионы:

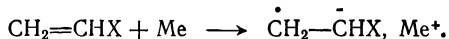


В начале 60-х годов для полимеризации диеновых углеводородов начали применять магнийорганические соединения, например, смесь $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$ с бутилмагниййодидом. Они оказались избира-

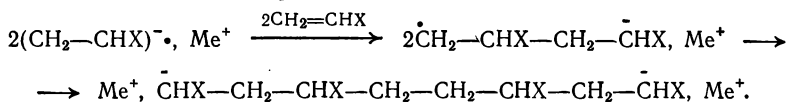
тельно действующими в отношении направленной полимеризации диенов: изопрен превращается в 3,4-полимер, а бутадиен образует полимер, построенный в основном из 1,4-звеньев.

Кальцийорганические инициаторы были впервые применены в 1965 г., подобно соединениям лития они склонны к ассоциации, но позволяют получать полимеры диенов с регулярной структурой.

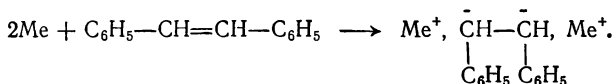
К числу бифункциональных инициаторов анионной полимеризации относятся металлоорганические соединения, получаемые при взаимодействии щелочных металлов и ненасыщенных мономеров. Вследствие передачи электрона от металла к мономеру вначале образуются анион-радикалы:



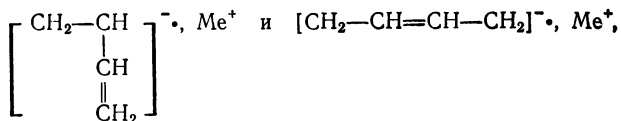
Радикальный и ионный центры в нем не локализованы, поэтому правильнее представить образующийся ион-радикал как $(\text{CH}_2\text{CHX})^\cdot, \text{Me}^+$. После присоединения следующей молекулы мономера активные центры разной природы локализуются, и в результате реакций рекомбинации в системе остаются только анионные активные центры:



Для некоторых мономеров при взаимодействии с металлом возможна передача одновременно двух электронов. Например, при иницировании полимеризации стильбена образуется ди-анион:



При иницировании полимеризации диеновых углеводов могут образоваться ион-радикалы типа 1,2 и 1,4

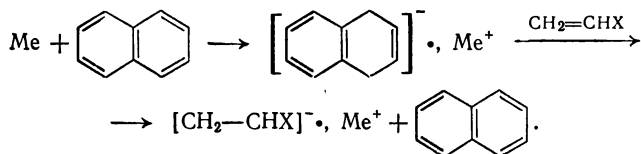


которые рекомбинируют в любых сочетаниях.

При иницировании щелочными металлами образование активных центров протекает в течение какого-то времени, продолжительность которого определяется степенью дисперсности металла. В этот период иницирование и рост цепи идут одновременно, что способствует расширению молекулярно-массового распределения полимера.

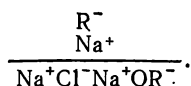
При взаимодействии щелочных металлов с некоторыми электрофильными соединениями (чаще всего полициклическими

ароматическими углеводородами: нафталином, антраценом и др.) образуются промежуточные комплексы с переносом заряда:



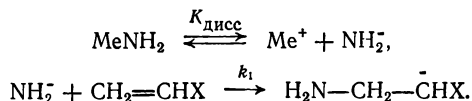
После рекомбинации ион-радикалы превращаются в бианионы. Сравнительно новым является метод электрохимического иницирования анионной полимеризации. В катодном пространстве электролизера возможна полимеризация ненасыщенных мономеров. При этом активные центры возникают при непосредственном переносе электронов с электрода на мономер. Чтобы сделать возможным процесс полимеризации, в электролизер вносят специальные добавки; например, при полимеризации стирола применяют ZnCl_2 , $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Наряду с переносом электрона возможно восстановление катиона Na^+ до металлического натрия и полимеризация стирола по обычному анионному механизму.

В конце 40-х годов Муртоном были открыты «алфиновые» иницирующие системы, состоящие из аллилнатрия, изопропилата натрия и хлорида натрия. В общем виде инициатор состоит из алкоголята и галогенида щелочного металла, образующих кристаллическую решетку, на которой адсорбировано неопредельное металлорганическое соединение:



Эти инициаторы характеризуются стереоспецифичностью и высокой избирательностью по отношению к мономеру. Например, бутадиен полимеризуется на них в 4 раза быстрее, чем стирол, и в 40—70 раз быстрее, чем изопрен. Полимеры бутадиена содержат около 75 % звеньев 1,4-*транс*.

При проведении полимеризации в высокополярных средах возможно иницирование свободными ионами. Например, при полимеризации в жидком аммиаке под действием щелочных металлов активным ионом является амидный NH_2^- , образующийся при диссоциации амида металла:



Скорость иницирования v_1 в этом случае можно записать как

$$v_1 = k_1 [\text{M}] [\text{NH}_2^-]$$

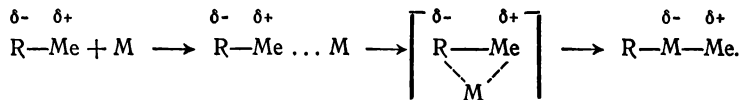
или с учетом константы диссоциации амида металла и равенства концентраций:

$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_2^-] &= [\text{Me}^+], \\
 K_{\text{дисс}} &= \frac{[\text{Me}^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{MeNH}_2]} = \frac{[\text{NH}_2^-]^2}{[\text{MeNH}_2]}, \\
 v_1 &= k_1 (K_{\text{дисс}})^{1/2} [\text{M}] [\text{MeNH}_2]^{1/2}.
 \end{aligned}$$

Такая зависимость скорости инициирования от концентрации мономера в первой степени и корня квадратного из концентрации инициатора наблюдается только для этого типа инициирования. Для всех остальных инициаторов анионной полимеризации эти зависимости оказываются более сложными, зависящими от степени ассоциации активных центров.

3.2.2. Рост цепи

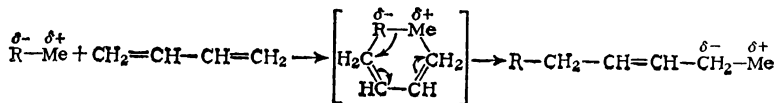
Для многих систем анионной полимеризации стадию роста можно представить схемой, по которой каждый акт присоединения молекулы мономера происходит путем ее внедрения между ионом и противоионом или по связи углерод — металл в сильнополяризованной молекуле. При этом каждому акту присоединения может предшествовать образование промежуточного комплекса (анионно-координационная полимеризация), что в общем виде можно представить схемой:



При таком толковании механизма роста полимерных цепей переходное состояние для виниловых мономеров представляет собой четырехчленный цикл:



или шестичленный для диеновых углеводородов:



Было бы неправильным полагать, что в процессах анионной полимеризации существует два различных типа активных центров, обуславливающих протекание процесса либо по анионному, либо по анионно-координационному механизму. Один и тот же активный центр в зависимости от природы металла, свойств среды и

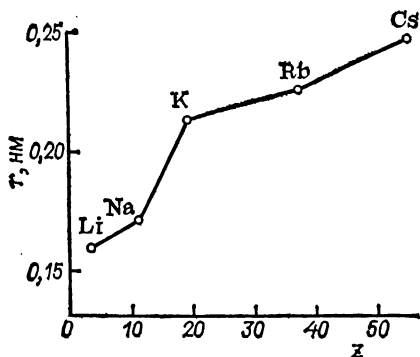


Рис. 48. Зависимость орбитальных радиусов атомов r от порядкового номера элемента Z

температуры может привести к анионной полимеризации с координацией мономера или без нее.

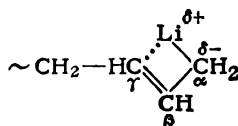
Практически наблюдаемое соотношение между различными механизмами процесса, определяющее общую скорость полимеризации, состав и строение полимерных цепей, зависит от состояния связи металл—углерод и прежде всего от степени ее поляризации. Сильнее всего поляризованы связи $C-K$, менее поляризованы связи $C-Li$:

Металл	К	Na	Li
Энергия ионизации, эВ	4,32	5,09	5,37

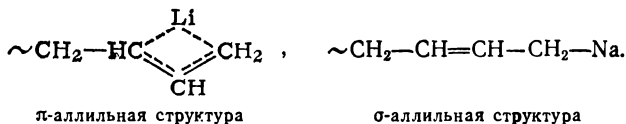
В неполярных средах литийсодержащие инициаторы имеют наибольшую координирующую способность. Этому способствуют малые размеры ионного радиуса Li^+ (рис. 48) и более высокая электроотрицательность лития по сравнению с Na и K. Так, по шкале Полинга электроотрицательности составляют:

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Электроотрицательность	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7

При полимеризации диеновых углеводородов в образующихся кротильных соединениях лития



наблюдается делокализация заряда между α - и γ -углеродными атомами, т. е. кротильные соединения лития имеют π -аллильную структуру в отличие от σ -аллильных структур для других металлов:

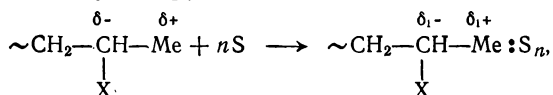


Характерно, что как в неполярных средах, так и в средах с электронодонорными добавками литиевые π -комплексы имеют преимущественно *цис*-конфигурацию.

С помощью квантово-механических расчетов было показано, что на Li-органических активных центрах формируются 1,4-*цис* структуры как для полибутадиена, так и для полиизопрена. Полиизопрен, полученный в неполярных средах на металлическом Li,

имеет преимущественно 1,4-*цис*-строение. Для натриевого противоиона рост изопреновой цепи может происходить как на *цис*-, так и на *транс*-активных центрах, поскольку разность в энергиях этих конформаций мала; поэтому в полиизопрене, полученном на металлическом натрии, содержится примерно поровну 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-структур.

Введение в углеводородный растворитель полярных добавок или применение электронодонорных растворителей приводит к сольватации металлов и поляризации связи С—Ме вплоть до превращения ее в ионную пару:



где S — электронодонор; $\delta_1 > \delta$.

Такое изменение строения активного центра резко снижает влияние противоиона на структуру полимера. Например, при введении при полимеризации бутадиена в бензоле 10 % триэтиламина независимо от природы противоиона полимер содержит в среднем 40 % 1,2-звеньев, 20 % 1,4-*цис*- и 40 % 1,4-*транс*-звеньев.

Понижение температуры полимеризации в средах с полярными добавками способствует сольватации противоиона и снижению стереоспецифичности полимера.

Скорость полимеризации и строение полимера зависят от степени ассоциации активных центров. Поскольку активны в полимеризации только неассоциированные активные центры, то скорость полимеризации зависит как от константы диссоциации ассоциатов, так и от их размеров.

При полимеризации в неполярных средах обычно наблюдается дробный порядок реакции по инициатору:

$$v = k [I]^{1/m} [M],$$

где m совпадает со степенью ассоциации активных центров.

Т а б л и ц а 8

Степень ассоциации m органических соединений щелочных металлов

Соединение	Растворитель	m
<i>n</i> -Бутиллитий	Углеводород	6
	Диэтиловый эфир	2
Полибутадиениллитий	Углеводород	2—4
	Тетрагидрофуран	1
Полиизопрениллитий	Углеводород	4
	Тетрагидрофуран	1
Полистириллитий	Углеводород	2
	Тетрагидрофуран	1
Полистирильнатрий	Углеводород	2
Полистирилкалий	»	2

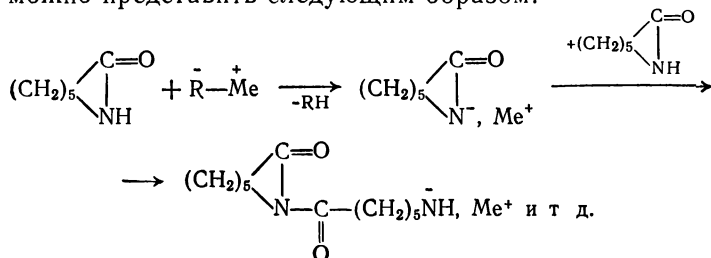
В табл. 8 приведены значения t для некоторых металлоорганических соединений в зависимости от среды и природы органического радикала.

При повышенных концентрациях инициатора вследствие явлений ассоциации скорость полимеризации может оказаться не зависящей от концентрации инициатора. С повышением температуры равновесие между ассоциированной и неассоциированной формами растущих цепей смещается в сторону последней. Поэтому при высоких концентрациях литийорганических соединений повышение температуры сильнее ускоряет полимеризацию, чем в области низких концентраций.

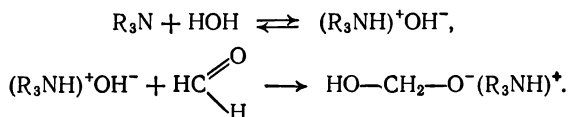
При проведении полимеризации в электронодонорных средах ассоциаты активных центров распадаются, и скорость полимеризации возрастает. Так, добавка 2,5 % тетрагидрофурана к углеводородному растворителю приводит к ускорению полимеризации бутadiена под действием калийорганических соединений примерно в 10 раз.

Анионная полимеризация с успехом применяется для полимеризации карбонильных соединений, оксидов этилена и пропилена, циклических кремнийорганических соединений, лактамов.

Под действием щелочных металлов, металлоорганических соединений происходит анионная полимеризация ϵ -капролактама. Механизм образования активного центра и роста цепи поликапроамида можно представить следующим образом:



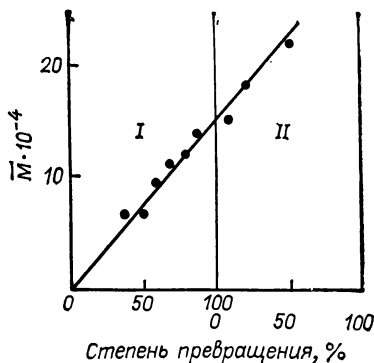
По анионному механизму полимеризуется формальдегид. При использовании в качестве инициатора третичного амина активная частица формируется при взаимодействии с протонодонором:



3.2.3. Обрыв цепи

Большинство реакций анионной полимеризации протекает без обрыва кинетических цепей. На рис. 49 на примере полимеризации метилметакрилата показано, что если после полного превращения мономера ввести новую его порцию, полимеризация продолжится с дальнейшим нарастанием молекулярной массы полимера.

Рис. 49. Зависимость молекулярной массы полиметилметакрилата от степени превращения при полимеризации, I — иницированной $C_4H_9Li-Zn(C_2H_5)_2$; II — после введения второй порции мономера.

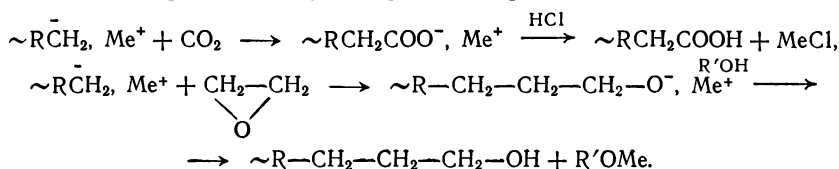


Однако не каждый мономер может полимеризоваться на живом полимере другой химической природы. Существует правило, согласно которому мономер, имеющий более высокое значение pK_a^* в зависимости от размеров карбаниона, будучи получен в виде живого полимера, способен вызывать полимеризацию собственного мономера и соединений с более низкими значениями pK_a . Ниже приводится ряд активности мономеров в соответствии со значениями pK_a :

Мономер	Стирол	Акрилаты	Циклические оксиды	Акрилонитрил
pK_a	40—42	24	15	25

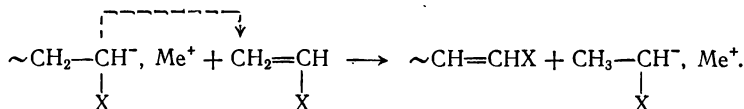
Следовательно, живой полистирол может вызвать полимеризацию всех представленных в этом ряду мономеров, а живой полиметилметакрилат не иницирует полимеризацию стирола.

Стабилизация живых полимеров осуществляется путем их взаимодействия с диоксидом углерода или этиленоксидом с последующей обработкой нуклеофильным реагентом:



При таких реакциях обрыва удается получать полимеры и олигомеры различной химической природы с концевыми реакционноспособными группами.

Растущая цепь может утратить активность в реакциях переноса кинетической цепи. Например, при ее взаимодействии с молекулами мономера возможен перенос гидрид-иона с конца растущей цепи и образование новой активной частицы:



Перенос через мономер в большей степени протекает в полярных средах при повышенной температуре. При анионной полимеризации галогензамещенных мономеров, таких, как хлоропрен,

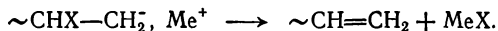
* $pK_a = -\lg K_a$, где K_a — термодинамическая константа кислотности.

Т а б л и ц а 9

Влияние природы растворителя на молекулярную массу полимеров, полученных в присутствии металлического калия при 25 °С

Мономер	Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$
Изопрен	Бензол	2,0	168
	Толуол	2,0	7,4
Бутадиен	Бензол	2,4	362
	Толуол	2,4	41,7

винилхлорид, винилиденхлорид, получаемый полимер всегда характеризуется широким молекулярно-массовым распределением, а полимеризация обычно прекращается задолго до полного исчерпания мономера. Вероятно, при полимеризации таких мономеров происходит обрыв цепи по схеме:



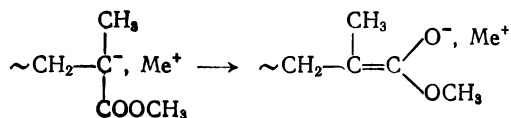
Иногда в подобных реакциях участвует примесь, выступающая в роли ингибитора. Например, цикlopentadiен, присутствующий в небольших количествах в изопрене, образует стабильный цикlopentadiенильный анион, который ингибирует полимеризацию изопрена.

Возможны реакции переноса цепи на растворитель:



На их существование указывает зависимость молекулярной массы образующегося полимера от природы растворителя. Полимеры, полученные в среде толуола, который легко вступает в реакцию переноса цепи, всегда имеют более низкую молекулярную массу, чем полимеры, полученные в бензоле или других растворителях, малоактивных в этой реакции (табл. 9). При захвате протона растущей цепью обрывается только материальная цепь, так как в результате обменных реакций образуются анионы, способные вызывать дальнейшую полимеризацию.

При анионной полимеризации возможно превращение растущего макроиона в ион с пониженной реакционной способностью. Например, при полимеризации акриловых или метакриловых производных может происходить изомеризация активных ионов в неактивные, не способные участвовать в дальнейших реакциях роста цепи:



Для полярных мономеров, отличающихся большой склонностью к анионной полимеризации, энергия активации реакции роста цепей обычно ниже энергии активации подобных побочных реакций. Благодаря этому снижение температуры полимеризации позволяет существенно подавить (например, в случае метилметакрилата) или даже полностью исключить (в случае нитроэтилена) такие реакции.

3.3. АНИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В начале 50-х годов стали известны инициаторы полимеризации олефинов и диенов, представляющие собой комплексы соединений переходных металлов (Ti, Ni, V, Co, Cr и др.) и металлоорганических соединений. Их открытие и промышленное освоение связывают с именами Циглера и Натта. Циглер в ФРГ в 1954 г. открыл возможность полимеризации этилена при низких давлениях (полиэтилен высокой плотности), что сразу предопределило интерес к таким процессам. Натта, изучая полимеризацию пропилена на таких катализаторах, установил их стереоспецифичность. Это открывало широкие перспективы направленного синтеза полимеров заданной структуры и в 60—70-е годы легло в основу технической революции в производстве массовых типов полимеров олефинов и диенов.

Интерес к иницирующим системам с участием атомов переходных металлов необычайно высок в отношении как синтеза и практического использования соединений на их основе, так и раскрытия механизмов формирования и дальнейшего превращения инициаторов и мономеров.

В настоящее время преобладающее количество полиэтилена, полипропилена, каучуков на основе бутадиена и изопрена выпускается с использованием таких каталитических систем.

3.3.1. Иницирование

Инициаторы анионно-координационной полимеризации на основе переходных металлов характеризуются высокой избирательностью действия. В табл. 10 приведены примеры влияния типа инициатора на строение образующегося полибутадиена.

Алкильные производные переходных металлов, содержащие связь металл — углерод, чрезвычайно нестабильны. Наличие в металлоорганическом соединении атомов галогенов или других стабилизирующих лигандов существенно повышает устойчивость комплекса. Еще более стабильны металлоорганические соединения, имеющие связь между атомом переходного металла и ненасыщенной органической группировкой, которая выступает в качестве донора π -электронов.

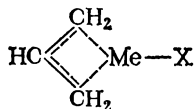
В образовании связи переходный металл — ненасыщенный лиганд могут участвовать два и более электронов последнего,

Таблица 10

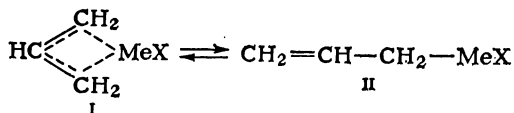
Влияние типа инициатора на микроструктуру полимеров бутадиена

Компоненты иницирующей системы		Содержание звеньев, %		
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-
TiI ₄	+ R ₃ Al	95	2	3
CoCl ₂	+ R ₂ AlCl	96—97	2,5	
VCl ₃	+ R ₃ Al	0	97—99	1—3
MoO ₂ (OR ₂)	+ R ₃ Al	—	—	98

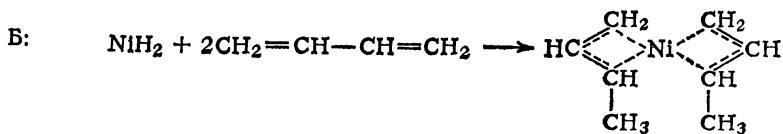
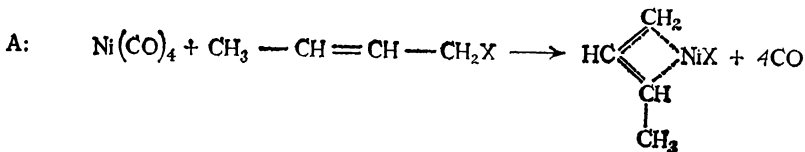
причем электронное облако распределяется между несколькими атомами углерода (делокализуется). Например, π -аллильное соединение переходного металла, содержащее кроме аллильной группы какой-либо лиганд X, можно представить в виде:



Невысокая энергия делокализации объясняет сравнительно легкий переход π -аллильной группы (I) в σ -аллильную (II):

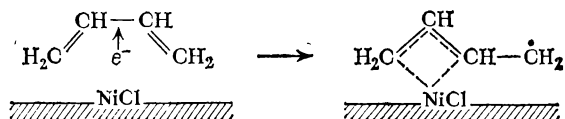


В качестве непредельного соединения может выступать мономер или специальный компонент. Например, π -комплексы никеля могут быть получены при взаимодействии карбонила никеля с аллил(кротил)галогенидом (А) или гидрида никеля с бутадиеном (Б):



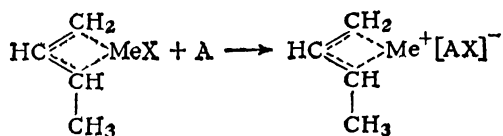
Активные центры аналогичного строения образуются при взаимодействии бутадиена с дефектными солями переходных металлов. Прогрев NiCl₂ в вакууме при 250—300 °С приводит к поте-

ре 0,1—0,2 % хлора, главным образом с поверхности кристалла, в результате чего в этих точках возникают атомы одновалентного никеля (дефект соли), способные взаимодействовать с молекулой бутадиена с переносом электрона:

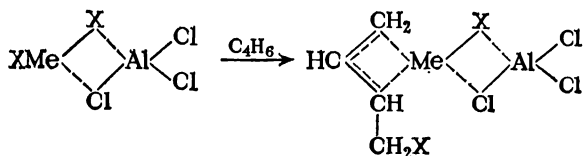


По-видимому, радикальные центры быстро исчезают за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования, и получающийся катализатор характеризуется высокой стереоспецифичностью.

Полимеризация на π -комплексах переходных металлов заметно ускоряется в присутствии кислот Льюиса, таких, как AlCl_3 , VCl_4 , TiCl_4 . Это можно объяснить ионизацией комплексов. Такую же роль играют электроноакцепторные соединения, например хиноны и их производные. В общем виде активация катализатора может быть представлена в виде схемы:

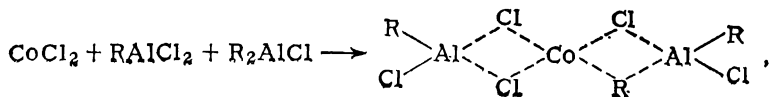


Характерно, что при взаимодействии кислот Льюиса с галогенидами переходных металлов и диеновым углеводородом образуются π -аллильные каталитические комплексы за счет присоединения мономера по связи $\text{Me}-\text{X}$:

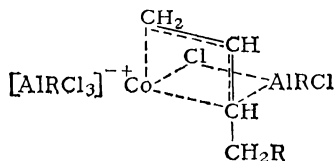


В таких катализаторах переходный металл электроположителен, поэтому наблюдаются высокие скорости полимеризации и образование стереорегулярных полимеров.

Роль кислоты Льюиса может играть металлоорганическое соединение алюминия. Например, при взаимодействии хлорида кобальта со смесью алкилалюминийдихлорида и диалкилалюминийхлорида подобно типичным катализаторам Циглера — Натта образуется комплекс:



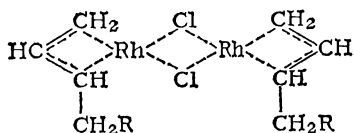
формирующий с молекулой мономера π -аллильный комплекс кобальта, в котором переходный металл имеет высокий положительный заряд:



Такие катализаторы приводят к образованию полибутадиена, содержащего 95—97 % 1,4-*цис*-звеньев.

К числу катализаторов этого типа относятся π -аллильные (кротильные, пентильные) соединения хрома, из них последние характеризуются наибольшей устойчивостью. π -Аллильные комплексы Cr^{3+} и Cr^{2+} являются гомогенными катализаторами и направляют полимеризацию бутадиена в 1,2-положение. Однако стереоспецифичность π -аллильных производных хрома резко меняется при замене одной или двух π -аллильных групп электроотрицательными лигандами. Например, при использовании $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Cr}$ бутадиен полимеризуется с образованием более 80 % 1,2-структур, при совместном использовании катализатора и хлороводорода или трихлоруксусной кислоты более 90 % звеньев полимера имеет структуру 1,4-*цис*.

Для таких переходных металлов, как родий, рутений и палладий, в состав каталитического комплекса кроме π -аллильных (кротильных) групп входят алкильные группы растворителей. Такие катализаторы оказываются активными и проявляют высокую стереоспецифичность в сильнополярных средах (например, в воде). Родиевым активным центрам приписывают структуру:



Эффективность действия таких систем возрастает в присутствии восстановителей или доноров гидридных ионов, восстанавливающих металл до низшей степени окисления.

В основе синтеза катализаторов Циглера — Натта лежит взаимодействие галогенидов переходных металлов с металлоорганическими соединениями. Типичными катализаторами Циглера — Натта являются двухкомпонентные комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных соединений алюминия (реже бериллия, магния, цинка) с галогенидами титана (реже ванадия, кобальта или других переходных металлов). Хотя механизм действия катализаторов Циглера — Натта до сих пор является дискуссионным, можно сделать три обобщения, достаточно экспериментально обоснованные и широко принятые в настоящее время:

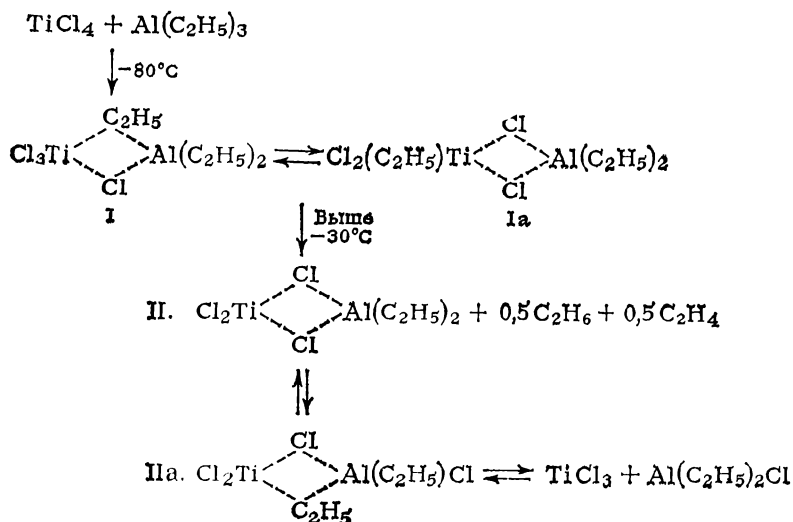
1) взаимодействие компонентов катализатора приводит к образованию алкильных производных переходных металлов, способных координировать молекулы мономера;

2) координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними;

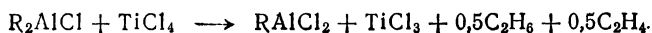
3) процесс полимеризации протекает путем внедрения координированной молекулы мономера по связи $\text{Me}-\text{C}$ между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы.

Характер взаимодействия компонентов каталитического комплекса можно рассмотреть на примере простейшей системы триэтилалюминий — тетрахлорид титана, применяемой для полимеризации этилена. При смешении этих компонентов в углеводородной среде при температуре порядка -80°C образуется растворимый, окрашенный в красный цвет комплекс, в котором титан четырехвалентен. При повышении температуры до -30°C и выше происходит восстановление титана до трехвалентного, сопровождающееся выпадением осадка и выделением продуктов диспропорционирования алкила — этана и этилена. Этан выделяется в количестве, соответствующем протекающей реакции, а этилена всегда образуется несколько меньше расчетного количества вследствие частичной полимеризации.

Можно предположить следующую схему взаимодействия TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в растворе:



Образовавшийся диалкилалюминийхлорид также способен взаимодействовать с галогенидами титана:



Эти реакции играют существенную роль, если в системе имеется избыток TiCl_4 . В определенных условиях возможно и взаимодействие алкилалюминийдихлорида с TiCl_4 . Однако реакционная способность алюминийорганических соединений убывает в ряду:



Основу кристаллической решетки образовавшегося осадка составляет трихлорид титана, а диэтилалюминийхлорид распределен между раствором и осадком, с поверхностью которого он связан в виде комплексов II и IIa.

Структура кристаллической решетки трихлорида титана оказывает существенное влияние на микроструктуру образующегося полимера, так как координация молекул мономера происходит вблизи поверхности кристаллического комплекса. На практике используются две кристаллические модификации трихлорида титана: фиолетовая (α) и коричневая (β). Для стереоспецифической полимеризации олефинов эффективна α -модификация, а использование β -модификации приводит к образованию атактического полимера. Наоборот, при полимеризации диеновых углеводородов для получения полимеров, построенных преимущественно из 1,4-*цис*-звеньев, необходимо использовать катализатор на основе β -модификации трихлорида титана.

Координация молекул ненасыщенного мономера вблизи переходного металла возможна, если атом металла обладает электроноакцепторными свойствами. Такая электронная недостаточность возникает при восстановлении переходного металла, поэтому одну из функций алкилалюминия в составе катализатора можно рассматривать в алкилировании переходного металла при одновременном удалении от него электроноакцепторных групп (или атомов). Другой функцией алюминийорганического соединения является стабилизация связи титан—углерод, по которой идет процесс роста цепи, так как в чистом виде алкильные производные переходных металлов чрезвычайно неустойчивы.

Активность катализатора определяется типом алкильных заместителей в алюминийорганических соединениях. Например, при одном и том же числе атомов углерода в R скорость полимеризации выше, если алкил имеет разветвленное, циклическое или ненасыщенное строение по сравнению с линейными радикалами. Увеличение длины алкильного радикала до C_8 — C_{10} сказывается положительно на скорости полимеризации и молекулярной массе образующегося полимера. На рис. 50 показано, что для полимеризации как бутадиена, так и изопрена желательно применять алюминийорганические соединения, содержащие 8—10 атомов углерода.

Чем больше длина алкильного заместителя в алюминийорганическом соединении, тем сильнее смещается область каталитической активности в сторону больших соотношений $\text{Al}:\text{Ti}$ (рис. 51). Это облегчает использование таких катализаторов Циглера — Натта в промышленности, так как избыток алюминийорганического

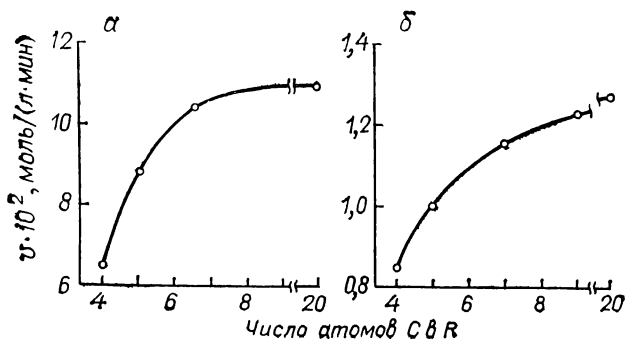
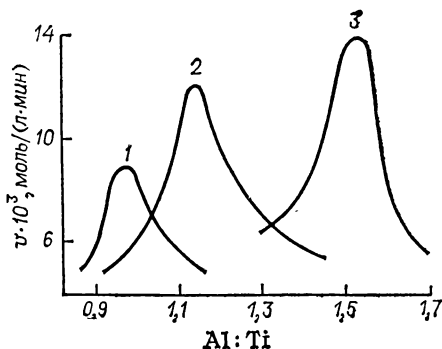


Рис. 50. Влияние числа углеродных атомов в алкильном радикале R на скорость полимеризации бутадиена, катализатор $TiI_2Cl_2 - AlR_3$ (а) и изопрена, катализатор $TiCl_4 - AlR_3$ (б).

Рас. 51. Зависимости скорости полимеризации изопрена от молярного соотношения $Al : Ti$ и длины алкильного заместителя AlR_3 :

1 — *изо*- C_4H_9 ; 2 — *н*- C_7H_{15} ; 3 — *н*- $C_{10}H_{21}$.



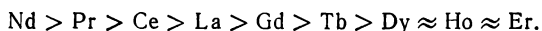
компонента оказывает благоприятное воздействие на степень полимеризации. Для соединений с низшими алкилами избыток алюминийорганического соединения не влияет на скорость полимеризации, но приводит к снижению молекулярной массы, так как триэтил- и триизобутилалюминий могут участвовать в реакциях переноса кинетической цепи.

Наряду с гетерогенными катализаторами Циглера — Натта известны и гомогенные катализаторы. В некоторых случаях тип образующегося катализатора зависит от порядка смешения компонентов системы. Например, при введении TiI_2Cl_2 в раствор, содержащий триизобутилалюминий и бутадиен, образуется гомогенный катализатор. При взаимодействии компонентов катализатора в отсутствие мономера образуется гетерогенный катализатор, который частично переходит в раствор после введения мономера. Поэтому в этом случае также возможно протекание полимеризации в гомогенных условиях.

В роли металлорганического компонента катализатора вместо алюминийорганических соединений могут быть использованы соединения некоторых переходных металлов, например, π -аллильные комплексы циркония, хрома или никеля. При этом также происходит переход органического лиганда к титану и восстановление последнего.

Высокой активностью и стереоселективностью обладают катализаторы на основе редкоземельных элементов — лантаноидов,

актиноидов. Активны комплексы хлоридов этих элементов с алюминийорганическими соединениями, а также органические соли или алкоголяты f -элементов с галогенидами и алкилгалогенидами алюминия. Полиизопрен, получаемый на таких катализаторах, содержит 96—98 % 1,4-*цис*-звеньев. По убыванию активности редкоземельные элементы располагаются в ряд:



Высокой стереоспецифичностью обладают π -аллильные соединения урана, они активируются соединениями типа спиртов, сульфоксидов, пирокатехина, пиридина.

Практический интерес, по-видимому, представляют катализаторы, полученные при взаимодействии трихлоридов или органических солей лантаноидов с алюминийорганическими соединениями, такими, как триалкилалюминий или его смеси с диалкилалюминийхлоридом. В качестве соединений редкоземельных элементов перспективен так называемый «дидим» (смесь соединений неодима и празеодима). Такие инициаторы оказываются высокоэффективными, так как при малых дозировках компонентов каталитического комплекса удается в мягких условиях с высокими скоростями проводить гомо- и сополимеризацию бутадиена и изопрена с получением высокорегулярных полимеров, практически без образования олигомеров.

3.3.2. Рост цепи

При использовании гетерогенных катализаторов Циглера — Натта формирование активного центра можно представить как трехстадийный процесс:

- 1) физическая адсорбция металлорганического соединения на поверхности кристалла соединения переходного металла, при которой не происходит перестройки электронной структуры компонентов;

- 2) химическая адсорбция металлорганического соединения, при этом должно наблюдаться перераспределение зарядов, изменение строения компонентов и их расположения друг относительно друга;

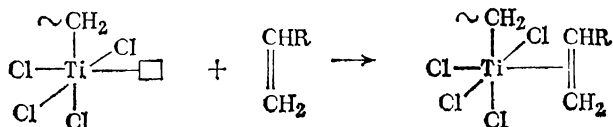
- 3) взаимодействие мономера с активным центром, которое может вызвать дополнительную перестройку активных центров.

Переходный металл в составе каталитического комплекса всегда электроположителен. Первоначально даже считали, что для повышения активности катализатора необходимо перевести переходный металл в низшее валентное состояние (например, перевод титана в TiCl_4 до степени окисления 3 и даже 2). Позднее выяснилось, что степень окисления переходного металла неоднозначно влияет на ход процесса полимеризации. С одной стороны, при снижении степени окисления металла снижается его электроотрицательность. Так, для Ti^{4+} она равна 1,6, а для Ti^{2+} — только 1,1. Это приводит к поляризации связи $\text{Ti}-\text{C}$ и, соответственно, к ускорению полимеризации. Но понижение степени окисления пе-

переходного металла взаимосвязано с постепенным заполнением орбиталей, а это снижает электроноакцепторный характер металла, его комплексообразующую способность и может привести к уменьшению скорости процесса и стереорегулирующего воздействия.

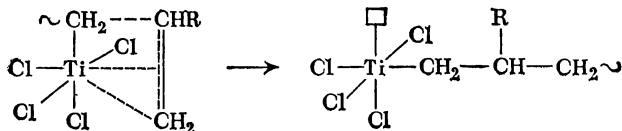
Механизм полимеризации этиленовых мономеров рассматривают в соответствии со схемой Косси — Арльмана, в основе которой лежит представление о монометаллическом типе активного центра. Согласно этим представлениям росту цепи предшествует координация мономера с образованием четырехчленного переходного комплекса. Внедрение мономера происходит по связи Ti—C. В каталитическом комплексе ионы Ti^{3+} на поверхности кристалла четырьмя атомами хлора связаны мостичными связями с другими атомами титана. Одно из двух оставшихся координационных положений занято алкильной группой, другое образует π -комплекс с полимеризующимся олефином. Реакция роста идет в две стадии.

1. Координация:



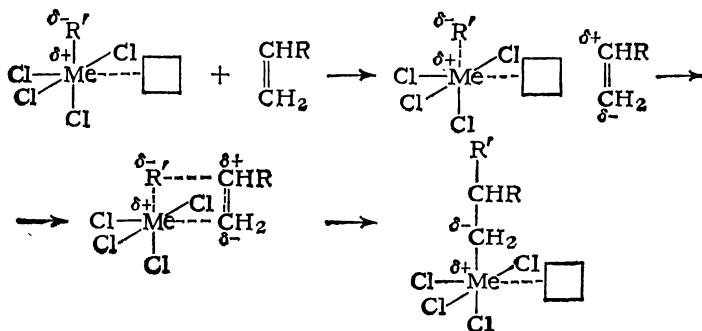
где $\square$ — вакантное координационное положение.

2. Внедрение:



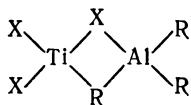
Таким образом, растущая полимерная цепь и вакансии в каждом акте роста обмениваются местами.

Другой подход к полимеризации этиленовых мономеров развит в модели Бура, в которой связь Me—C сильно поляризована; при подходе олефина к переходному металлу связь Me—C становится длиннее, и олефин внедряется по этой связи:



Согласно схеме Бура, не происходит миграции растущей полимерной цепи. В остальном оба рассмотренных механизма полимеризации олефинов близки, в их основе лежит монометаллическая структура активных центров. Оба эти механизма не универсальны, они не позволяют объяснить влияние строения металлоорганического соединения на микроструктуру образующегося полимера.

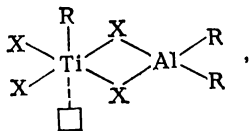
Роль металлоорганического соединения в составе каталитического комплекса хорошо описывается теорией, учитывающей биметаллическое строение активного центра:



В таких комплексах роль алюминийорганического соединения значительно шире, чем алкилирование переходного металла и стабилизация π -комплекса мономера и металла.

Минскер с сотрудниками с помощью квантово-механических расчетов показали, что в таких комплексах рост цепи осуществляется с участием группировки $\text{Al}^{\delta-}-\text{R}-\text{Ti}^{\delta+}$.

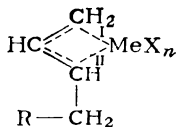
Согласно представлениям Рафикова с сотрудниками, структура активного центра катализатора Циглера — Натта может быть представлена следующим образом:



где $\square$ — вакантное координационное положение.

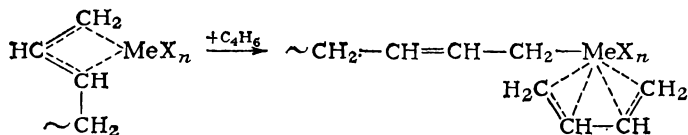
При этом полимеризация олефинов происходит путем последовательной адсорбции, координации мономера вблизи атома переходного металла с последующим его внедрением по связи $\text{R}-\text{Me}$ и высвобождением вновь вакантного координационного места, как было описано выше. Алюминийорганическое соединение является лигандом, находящимся во второй координационной сфере переходного металла, и поэтому не может существенно влиять на его реакционную способность.

Механизм полимеризации диеновых углеводородов изучен Долгопловским и его школой. Согласно их представлениям, независимо от типа переходного металла и природы лигандов в каталитическом комплексе стадии внедрения мономера по связи $\text{C}-\text{Me}$ предшествует образование π -аллильного комплекса типа:

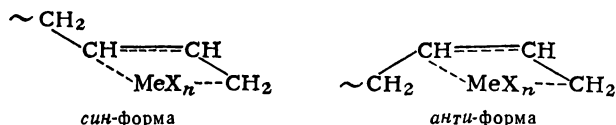


Вхождение следующей молекулы мономера по связи I приводит к образованию звена в положении 1,4, а при внедрении по связи II формируется 1,2-звено.

Атом переходного металла в составе π -аллильной группировки сохраняет некоторую координирующую способность, но координация следующей молекулы диенового мономера приводит к изомеризации π -аллильной структуры в σ -аллильную:



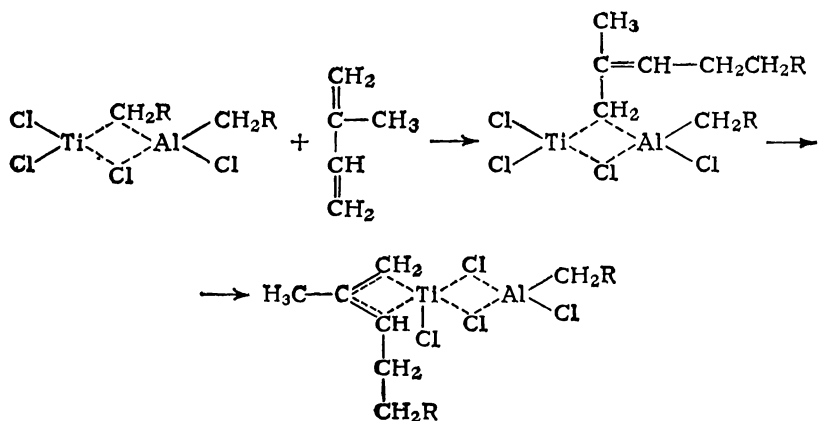
В зависимости от расположения заместителей в π -аллильной группировке (или в растущей полимерной цепи) различают *син*- и *анти*-конфигурации комплекса:



которые можно рассматривать как заготовки для образования соответственно *транс*- или *цис*-структур.

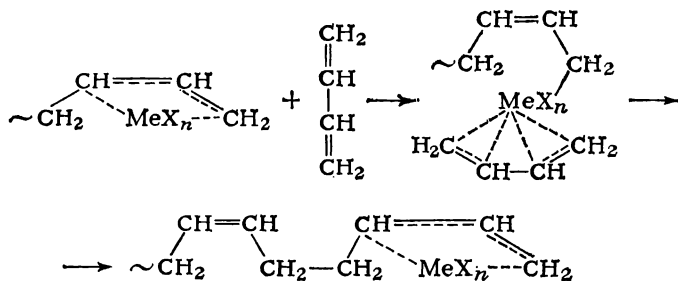
Различие в энергиях активации образования этих форм невелико (например, для бутадиена $\approx 9,7$ кДж/моль), поэтому в нормальных условиях обычно устанавливается динамическое равновесие, несколько смещенное в сторону термодинамически более устойчивой *син*-формы (*син-анти*-изомеризация).

В случае катализаторов Циглера — Натта аддукты π -аллильного типа возникают после внедрения первой молекулы диена:

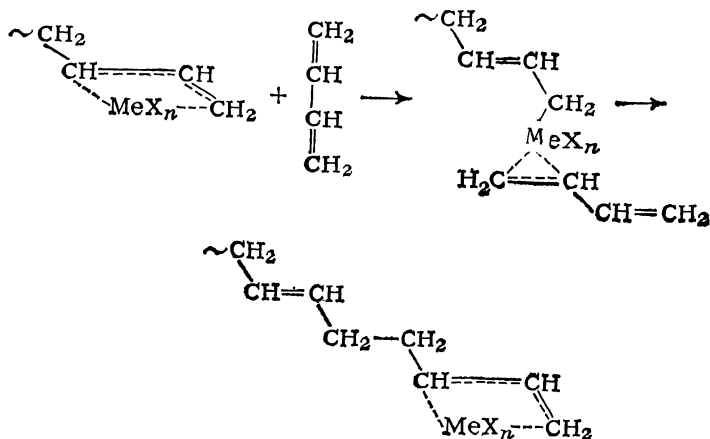


Благодаря наличию в диенах двух двойных связей возможна координация молекулы мономера с одной или обеими двойными

связями. Это определяется типом кристаллической решетки, состоянием переходного металла. Так, на α -модификации TiCl_3 возможна координация мономера по одной двойной связи, на β -модификации — по двум двойным связям. Если активный центр имеет *анти*-форму, то возможна координация мономера по двум двойным связям с образованием 1,4-*цис*-звеньев:



При координации мономера по одной двойной связи после внедрения молекулы мономера регенерируется *син*-форма π -аллильного комплекса:



Для сопряженного диена энергетически выгоднее выступать в качестве бидентантного лиганда, т. е. первичный активный центр должен иметь *анти*-конфигурацию, если переходный металл может координировать диен по двум двойным связям.

Содержание 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-структур определяется соотношением скоростей роста цепи и реакции *син-анти*-изомеризации активного центра. При более высокой скорости роста цепи образуется 1,4-*цис*-полимер. Если более быстро протекают процессы *син-анти*-изомеризации, то образуются преимущественно *син*- π -комплексы и соответственно больше звеньев 1,4-*транс*.

Любые процессы, способствующие повышению константы скорости роста цепи и снижению скорости реакции *син-анти*-изомер-

ризации, должны приводить к повышению содержания 1,4-*цис*-структур при полимеризации диенов. Например, ассоциация активных центров, влекущая за собой снижение скорости роста цепи, одновременно вызывает и снижение количества 1,4-*цис*-изомеров.

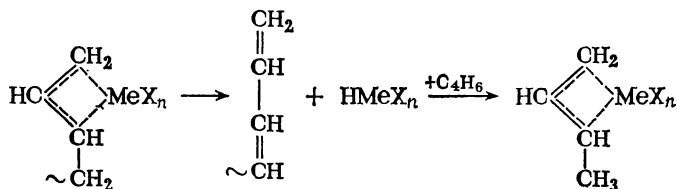
Одна и та же каталитическая система может обладать различной стереоспецифичностью по отношению к мономерам близкой природы. Например, система $\text{TiCl}_4\text{—AlR}_3$ при полимеризации изопрена приводит к преимущественному формированию 1,4-*цис*-звеньев; при полимеризации бутадиена такой стереоселективности не наблюдается. Рафиков с сотрудниками объясняют это тем, что полимеризация бутадиена идет одновременно на *син*- и *анти*-активных центрах. При полимеризации изопрена *транс*-регулирующие активные центры менее активны в силу стерических затруднений при координации, и поэтому образуются главным образом 1,4-*цис*-звенья.

Таким образом, процесс полимеризации протекает через последовательные стадии разрушения π -аллильного комплекса под влиянием координирующегося мономера и регенерации π -аллильного комплекса после вхождения мономера в цепь.

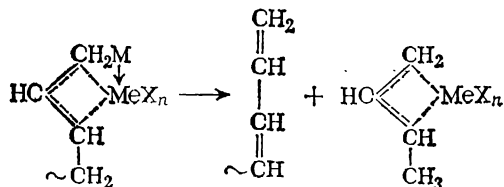
3.3.3. Обрыв цепи

Основным видом реакции обрыва цепей при полимеризации на π -аллильных комплексах переходных металлов является гидридный перенос, который может протекать тремя путями.

1. Спонтанный распад комплекса с образованием гидрида переходного металла, при взаимодействии которого с молекулой мономера вновь генерируется π -аллильная группа:



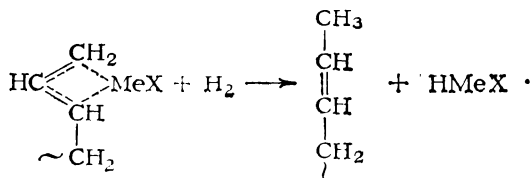
2. Перенос гидрид-иона на молекулу мономера в момент ее координации:



3. Аналогичная реакция с координационно-связанной молекулой мономера.

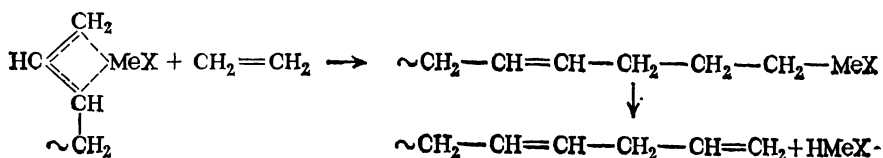
Во всех этих реакциях на конце цепи образуется система сопряженных двойных связей, и новый активный центр продолжает процесс полимеризации.

Реакции переноса цепи могут происходить при введении в систему водорода:



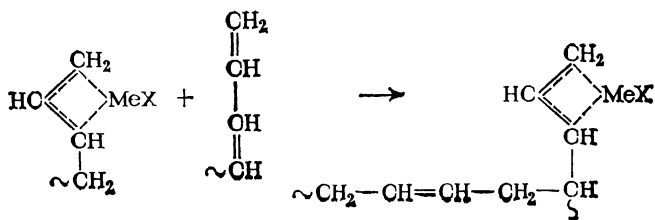
Поскольку гидриды переходных металлов при взаимодействии с молекулами мономера образуют активные π -аллильные комплексы, водород может использоваться как эффективный регулятор молекулярной массы при полимеризации диенов.

Реакции гидридного переноса протекают особенно легко, если в системе присутствуют олефиновые углеводороды, которые можно рассматривать как регуляторы длины цепи получаемых полимеров. При взаимодействии молекулы олефина с π -аллильным активным центром образуется комплекс иного строения, в котором полимерный лиганд связан с переходным металлом σ -связью. Ввиду малой стабильности такого соединения происходит его легкий распад:



Так, при полимеризации бутадиена в присутствии кобальтового катализатора (комплекс CoCl_2 с диизобутилалюминий-хлоридом) введение около 3 % (мол.) этилена почти не сказывается на скорости процесса, но существенно снижает молекулярную массу полимера: при 5°C с 440 тыс. до 208 тыс.; при 30°C с 270 тыс. до 144 тыс. По-видимому, в такой реакции могут принимать участие и двойные связи сформировавшихся ранее макромолекул, что является одной из причин разветвления полимерных цепей.

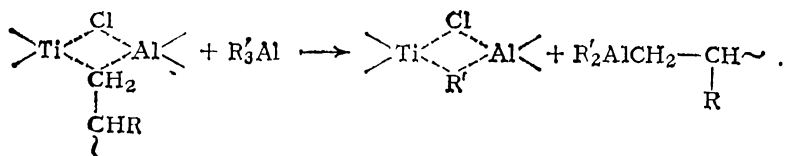
Другой возможной причиной разветвлений является участие концевой системы сопряженных двойных связей в реакции роста цепи:



С увеличением степени превращения мономера в полимер вероятность таких реакций возрастает, поэтому увеличивается и степень разветвленности цепей, и ширина молекулярно-массового распределения. Поэтому часто полибутадиены, полученные под действием π -аллильных производных переходных металлов, имеют трифункциональные узлы разветвления с молекулярной массой боковых цепей 60—80 тыс. и более. В отдельных случаях удается синтезировать полимеры, характеризующиеся бимодальным молекулярно-массовым распределением.

При полимеризации на комплексах переходных металлов приходится учитывать возможность *син-анти*-изомеризации активных центров. В присутствии электронодонорных соединений может произойти обращение стереоспецифичности катализатора. Так, катализаторы на основе TiI_4 и $(изо-C_4H_9)_3Al$ в отсутствие примесей приводят к получению полибутадиена, содержащего 95 % 1,4-*цис*-структур. Введение в систему 1 моль диэтилсульфида на 1 моль TiI_4 приводит к образованию 1,4-*транс*-полибутадиена.

Соотношение компонентов каталитического комплекса Циглера — Натта существенно влияет на структуру, молекулярную массу и ММР полимера. Например, при избытке $TiCl_4$ кроме анионно-координационного механизма полимеризации развивается катионный и в полимере возрастает содержание циклических структур, снижающих технические свойства полимеров. При избытке соединений алюминия происходят реакции переноса цепи через алюминийалкил:



При избытке алюминийорганической составляющей катализатора наряду с общим снижением молекулярной массы полимера наблюдается образование линейных ди- и тримеров и циклических продуктов, которые снижают прочность и эластичность вулканизатов.

Реакции переноса цепи становятся доминирующими при повышении температуры полимеризации, в результате чего образуются полимеры с меньшей молекулярной массой и более широким ММР.

3.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ НА КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Полимеризация циклоолефинов, протекающая с образованием линейных ненасыщенных полимеров, является новым перспективным методом синтеза полимеров различного химического строения. Первые сообщения о полимеризации циклоолефинов появились в 60-х годах, но очень быстро эти процессы привлекли к себе

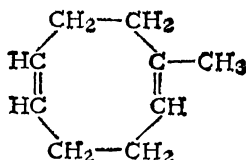
внимание крупных научных центров ряда стран. Интерес к этому виду полимеризации объясняется рядом причин:

1) возможностью использования для производства каучуков доступных мономеров, не находивших ранее практического использования или применявшихся в неполной мере; к числу таких мономеров относятся цикlopентен (легко получаемый путем каталитического гидрирования цикlopентадиена, всегда имеющегося в достаточных количествах при газоразделении пирогаза), циклогептен, циклооктадиен, циклооктен, циклододецен, норборнен и др.;

2) значительно более низкими тепловыделениями, чем при полимеризации линейных мономеров, что позволяет существенно интенсифицировать процессы полимеризации, проводить их с более высокими технико-экономическими показателями;

3) возможность получения каучуков неизвестной ранее структуры; например, при полимеризации цикlopентена получают *цис*- или *транс*-полипентенамеры, повторяющееся звено в молекуле которых содержит 5 атомов углерода;

4) путем предварительной содимеризации могут быть получены циклические содимеры различных мономеров, в том числе и бутадиена с изопреном



при полимеризации которых получают строго альтернатные сополимеры. Получение таких сополимеров путем анионно-координационной полимеризации на обычно применяемых каталитических системах Циглера — Натта затруднено.

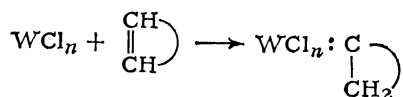
3.4.1. Иницирование

В качестве инициаторов полимеризации циклоолефинов наиболее часто используются соединения вольфрама, молибдена, иногда рения и тантала в сочетании с различными алкилирующими соединениями. Некоторые соединения переходных металлов, например оксиды молибдена и рения, проявляют активность без алкилирующих добавок. Для алкилирования соединений переходных металлов применяют металлоорганические соединения алюминия, магния, лития, титана, кремния. Повышение активности катализатора достигается также введением кислоты Льюиса.

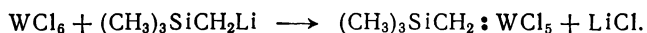
Долгопоск и Тинякова разделяют катализаторы полимеризации циклоолефинов на две группы.

1. Системы первого типа содержат алкилирующие металлоорганические соединения, причем алкилирование переходного металла является первой стадией процесса. В качестве алкилирующего

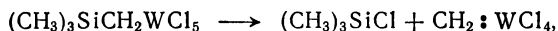
агента может выступать растворитель или мономер. Например, хлориды вольфрама реагируют с мономерами с образованием металлоорганических производных, инициирующих далее полимеризацию циклоолефина:



Если в качестве алкилирующего соединения применяют специальную добавку, например, кремнийорганического соединения, вначале происходит передача органического радикала атому переходного металла:

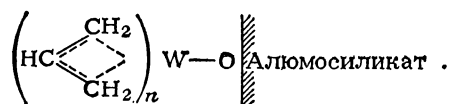


Поскольку в продуктах реакции обнаружено около 30 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Долгопоск с сотрудниками полагают, что образуется карбеновый комплекс вольфрама

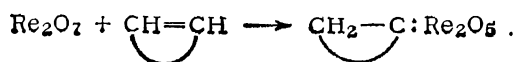


который и выступает в качестве активного центра при полимеризации циклоолефинов.

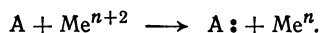
Активными катализаторами полимеризации циклоолефинов являются π -аллильные комплексы вольфрама при их стабилизации кислотой Льюиса путем частичного замещения аллильных групп трихлорацетатным ионом или при взаимодействии с алюмосиликатом:



2. Системы второго типа представляют собой оксиды переходных металлов (Re_2O_7 , $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$), восстанавливающиеся при взаимодействии с мономером или другим восстановителем, в том числе и с растворителем. В таких окислительно-восстановительных реакциях образование активного карбенового центра происходит при одновременной передаче двух электронов:



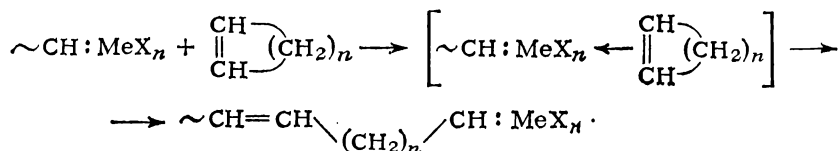
Таким образом, активным центром при полимеризации циклоолефинов является карбен, образование которого в общем виде можно представить схемой:



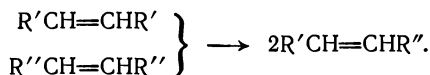
Источником образования активных карбеновых центров может быть облучение; например, в присутствии WCl_6 циклопентен полимеризуется при УФ-облучении, но при выключении освещения полимеризация прекращается.

3.4.2. Рост и обрыв цепи

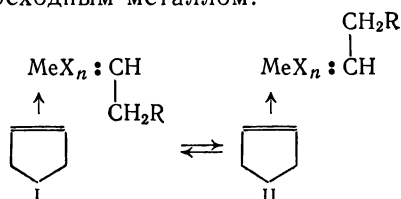
Полимеризация циклоолефинов протекает по цепному механизму, лимитирующей стадией реакции является образование начального карбенового комплекса $\sim\text{CH}:\text{MeX}_n$. В таких комплексах электронная дефицитность карбенового атома углерода компенсируется взаимодействием с атомом переходного металла и другими лигандами. Уже в первые моменты времени при малой степени превращения мономеров образуются высокомолекулярные продукты. Цепной рост макромолекул характеризуется высокой скоростью и может быть представлен следующей схемой:



В настоящее время этот вид полимеризации принято рассматривать как частный случай реакции метатезиса, представляющей в общем виде обмен алкилиденовыми фрагментами между молекулами олефинов:



Соотношение *цис-транс*-звеньев в полимерах циклоолефинов определяется типом каталитической системы и температурой полимеризации. Поскольку мономерные циклоолефины в большинстве случаев имеют *цис*-конформацию, а в полимере содержатся и *цис*, и *транс*-звенья, можно полагать о протекании *цис-транс*-изомеризации. Считают наиболее вероятным, что повороты вокруг карбеновой связи $\sim\text{CH}:\text{MeX}_n$ совершаются в момент координации мономера переходным металлом:



Состояние (I) приводит к *цис*-звену, состояние (II) — к *транс*-звену.

С повышением температуры реакции изомеризации обычно ускоряются; например, при получении полипентенамера в присутствии каталитической системы на основе вольфрама, его микроструктура сильно зависит от температуры:

Температура, °C	−30	0	+30
Содержание звеньев, %			
<i>цис</i> -	80	30	18
<i>транс</i> -	20	70	82

Характерной особенностью полимеризации большинства циклоолефинов являются малые тепловые эффекты, что позволяет проводить процессы в массе или в высококонцентрированных растворах. Ниже приведены термодинамические параметры полимеризации некоторых циклоолефинов в массе при 25°C:

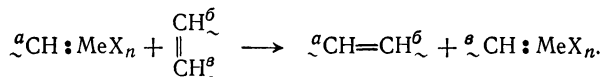
	$-\Delta H_n$, кДж/моль	$-\Delta S_n$, Дж/(моль·К)
Циклопентен	15,4 (18,1)	51,8
Циклогексен	$-(-1 \div 3)$	31,0 (28,0)
Циклооктен	29,8	51,4

Примечание. В скобках приведены значения для *транс*-полимеров, без скобок — для *цис*-полимеров.

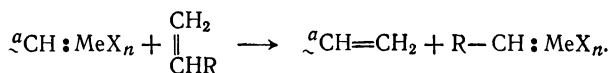
Наиболее низки значения энтальпии раскрытия цикла для малонапряженных циклоолефинов C₅ и C₆, именно для этих циклоолефинов равновесие полимер $\rightleftharpoons$ мономер сильно смещено вправо.

Активный карбеновый центр может взаимодействовать как с молекулами циклоолефина, так и с ненасыщенными фрагментами макромолекул, причем это взаимодействие может развиваться внутри- или межмолекулярно.

При межмолекулярных взаимодействиях процесс можно рассматривать как реакцию переноса цепи с разрывом:

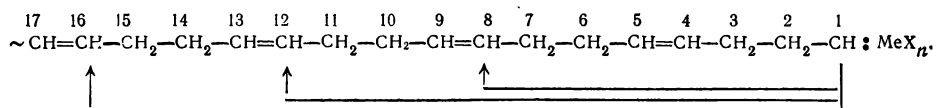


Если с растущей макромолекулой взаимодействует олефин, то вследствие переноса цепи появляется возможность регулирования молекулярной массы полимера:



Этот метод регулирования олефинами полимеризации циклодимеров бутадиена, изопрена или их содимеров может явиться перспективным при синтезе олигомеров. При этом образуются олигомеры с молекулярной массой, зависящей от концентрации олефина, и с ММР, близким к равновесному ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$).

Если растущий карбеновый центр взаимодействует с двойной связью собственной макромолекулы, образуются циклические низкомолекулярные фрагменты (циклодеструкция) согласно приведенной ниже схеме:



Характерно, что при полимеризации циклоолефинов вначале очень быстро образуются высокомолекулярные продукты линейного строения, но с повышением степени превращения мономера начинают развиваться реакции циклодеструкции. Это хорошо видно на рис. 52 по изменению ММР полибутадиена в зависимости от

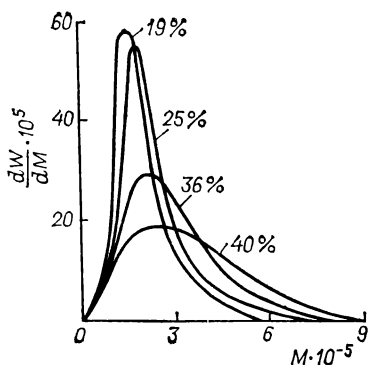


Рис. 52. Кривые ММР полибутадиена (из циклооктадиена) при различных степенях превращения.

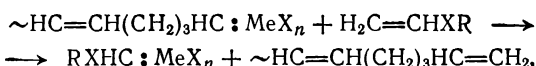
степени превращения циклооктадиена (циклического димера бутадиена).

Приведенные данные показывают, что при малой степени превращения полимер характеризуется узким ММР (при степени превращения 40 % $M_w/M_n = 2$), а при дальнейшем снижении концентрации мономера ММР полимера рас-

ширяется за счет возрастания роли реакций внутримолекулярной циклодеструкции. В некоторых случаях эти реакции приводят к образованию циклоолефинов. Так, в определенных условиях (например, при концентрации полимера ниже равновесной концентрации мономера) полипентенамер полностью деструктируется до цикlopентена. В других случаях образуются циклические олигомеры или смеси олигомеров с циклоолефинами.

Таким образом, полимеризация циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса представляет собой обратимый процесс, который в случае цикlopентена приводит к равновесию полимер $\rightleftharpoons$ мономер, а других циклоолефинов — к равновесию полимер $\rightleftharpoons$ олигомеры.

Полимеризация циклоолефинов ингибируется малыми количествами соединений, приводящих к образованию более стабильных карбеновых частиц, чем частицы растущей цепи. Например, при полимеризации цикlopентена небольшие количества винилалкиловых эфиров, винилалкилсульфидов полностью подавляют полимеризацию:



где X — гетероатом (O, S, Si).

Это объясняется стабилизацией карбена при взаимодействии с гетероатомом, поэтому возникший новый карбеновый комплекс переходного металла не способен раскрывать цикл пентена.

Практическое значение имеют в настоящее время полипентена- и полиоктенамеры. Так, *транс*-полипентенамер (~80 % звеньев *транс*) имеет температуру плавления, близкую к комнатной, при деформациях он склонен к кристаллизации и самоупрочнению. *цис*-Полипентенамер является одним из наиболее морозостойких каучуков ($T_c = -114^\circ\text{C}$), имеет низкую скорость кристаллизации при низких температурах. *транс*-Полиоктенамер — кристаллический полимер с температурой плавления 62°C ; он представляет интерес как биоразлагаемый пленочный материал. *цис*-Полиоктенамер в отличие от бутадиеновых и изопреновых каучуков характеризуется повышенной стойкостью к термоокислительной

деструкции, однако его недостатком является высокая скорость кристаллизации.

Практический интерес представляют реакции циклодеструкции полимеров диенов или их сометатезис с олефинами под действием комплексов переходных металлов, поскольку при этом появляются пути деструкции гелей полимеров диенов, а также возможности синтеза олигомеров с заданной структурой цепи.

Глава 4

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

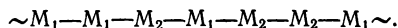
Реакции сополимеризации широко используются в технике, поскольку позволяют изменять комплекс свойств полимера в желаемом направлении путем введения в макромолекулы фрагментов иной химической природы и вовлекать в процессы синтеза полимеров доступные мономеры, не способные к гомополимеризации (малеиновый ангидрид, стильбен и др.).

Первые сополимеры были получены в 1878 г. русским химиком Солониной, но практическое использование эти реакции получили в начале 30-х годов, когда было установлено, что сополимеры бутадиена со стиролом или акрилонитрилом представляют собой эластомеры с ценным комплексом свойств. Одновременно проводились работы по сополимеризации винилхлорида с винилацетатом с целью получения полимеров с улучшенными техническими показателями.

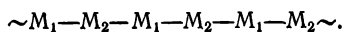
В последние 20—25 лет благодаря промышленному освоению комплексных металлорганических катализаторов полимеризации открылись возможности ионной сополимеризации олефинов, олефинов с диенами или мономерами, содержащими гетероатомы. Промышленное значение получают сополимеры этилена с пропиленом, имеющие в зависимости от состава свойства либо пластиков, либо эластомеров. В отличие от гомополимеров этилена и пропилена сополимеры характеризуются эластичностью, ударостойкостью, хорошими реологическими свойствами, морозостойкостью, высокими когезионными и адгезионными показателями.

Технически важные сополимеры могут получаться с помощью полимеризации, поликонденсации или реакций полимеров. В зависимости от характера чередования звеньев различной химической природы сополимеры подразделяют на следующие виды.

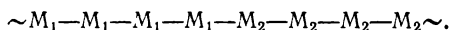
Статистические сополимеры, в которых чередование звеньев различной природы описывается законами математической статистики:



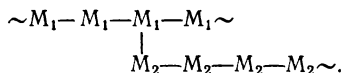
Чередующиеся (альтернатные) сополимеры с регулярным чередованием звеньев:



Блочные сополимеры, число блоков в которых различно (двух-блочные, трехблочные и т. д.):



Привитые сополимеры (графтсополимеры):



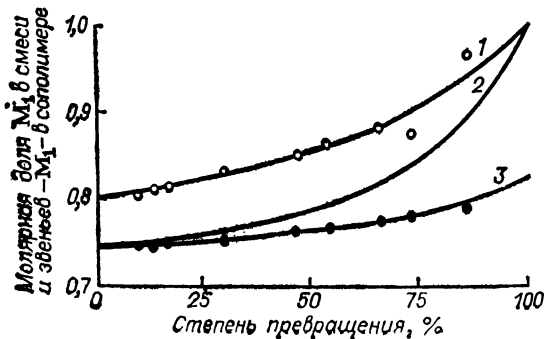
В образовании макромолекулы сополимера могут одновременно участвовать и более двух типов разнородных звеньев. Если число типов звеньев равно трем, сополимеры принято называть *терполимерами*; если число типов звеньев более трех, сополимеризацию называют многокомпонентной.

4.1. СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ МОНОМЕРОВ

Состав сополимеров, получаемых методами полимеризации, может существенно отличаться от состава исходной смеси мономеров. Это связано не только с различной активностью мономеров, но может определяться механизмом полимеризации, природой среды и активного центра, поскольку возможны явления специфической сольватации одного из мономеров, и т. д.

Без учета этих специфических взаимодействий, и отвлекаясь от механизма полимеризации, можно сделать заключение о составе сополимера при использовании двух мономеров, обладающих различной реакционной способностью. По ходу процесса сополимеризации смесь мономеров все более обогащается менее активным мономером. Макромолекулы, образовавшиеся в каждый данный момент времени (*дифференциальный состав сополимера*), в начале процесса близки по составу к гомополимеру более активного мономера, а к концу процесса — к гомополимеру менее активного мономера. Средний состав сополимера за какое-то конечное время полимеризации (*интегральный состав сополимера*) в меньшей мере зависит от соотношения активностей мономеров.

Например, при радикальной сополимеризации стирола и метилметакрилата вначале полимер несколько обогащен звеньями



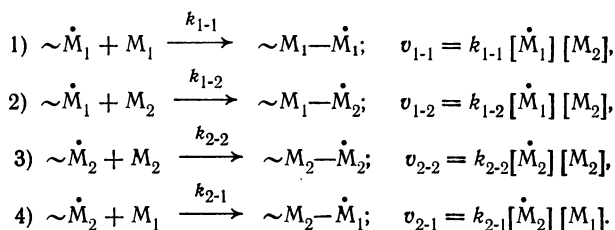
метилметакрилата, но при повышении степени превращения в процесс вовлекается все больше стирольных звеньев (рис. 53). Такие же различия в мгновенных и средних

Рис. 53. Влияние степени превращения на дифференциальный состав смеси мономеров (1) и составы сополимера — дифференциальный (2) и интегральный (3) при сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом.

составах сополимеров можно проследить при сополимеризации бутадиена со стиролом. Так, при радикальной полимеризации мономеров, взятых в соотношении 75:25, наблюдаются следующие изменения в дифференциальном и интегральном составах сополимеров по ходу процесса:

Степень превращения мономеров, %	Начало процесса	20	40	60	80	90	100
Содержание стирольных звеньев, %							
дифференциальный состав	17,2	18,8	20,6	23,3	29,5	36,4	100
интегральный состав	17,2	17,9	18,7	19,7	21,2	22,5	25,0

Рассмотрим изменение состава сополимера в ходе полимеризации на примере радикального процесса, хотя механизм процесса в данном случае несущественен, поскольку приводимый ниже ход рассуждений в равной мере относится и к ионным процессам сополимеризации. Если допустить, что реакционная способность активного центра зависит только от природы последнего звена, то можно предположить четыре возможные реакции роста цепи, каждая из которых характеризуется своей константой скорости k_i и скоростью v_i :



Можно предположить, что в стационарный период процесса скорости расходования радикалов типа $\sim \dot{M}_1$ и $\sim \dot{M}_2$ близки, т. е.

$$v_{1-2} = v_{2-1} \quad \text{или} \quad k_{1-2} [\dot{M}_1] [M_2] = k_{2-1} [\dot{M}_2] [M_1],$$

$$\text{откуда} \quad \frac{[\dot{M}_1]}{[\dot{M}_2]} = \frac{k_{2-1} [M_1]}{k_{1-2} [M_2]}.$$

Общая скорость присоединения M_1 и M_2 к растущей цепи равна сумме индивидуальных скоростей:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[M_1]}{dt} &= k_{1-1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{2-1} [\dot{M}_2] [M_1], \\
 - \frac{d[M_2]}{dt} &= k_{2-2} [\dot{M}_2] [M_2] + k_{1-2} [\dot{M}_1] [M_2].
 \end{aligned}$$

Следовательно, дифференциальный состав сополимера определяется соотношением:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1-1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{2-1} [\dot{M}_2] [M_1]}{k_{2-2} [\dot{M}_2] [M_2] + k_{1-2} [\dot{M}_1] [M_2]}.$$

Исключив из этого уравнения значения концентраций активных центров, получаем уравнение Льюиса и Майо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(k_{1-1}/k_{1-2})[M_1] + [M_2]}{(k_{2-2}/k_{2-1})[M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]},$$

где $r_1 = k_{1-1}/k_{1-2}$; $r_2 = k_{2-2}/k_{2-1}$; $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$, $[M_1]$ и $[M_2]$ — содержания звеньев M_1 и M_2 в сополимере и в исходной смеси мономеров соответственно.

Величины r_1 и r_2 называются *относительными активностями мономеров* или *константами сополимеризации*. Большим значением константы сополимеризации обладает мономер, более активный в реакциях роста цепи.

Иногда учитывают влияние строения предпоследнего звена на характер присоединения молекул мономера. Для этого в качестве меры относительной активности мономеров рассматривают константы

$$r_1 = \frac{k_{1-1-1}}{k_{1-1-2}}; \quad r'_1 = \frac{k_{2-1-1}}{k_{2-1-2}}; \quad r_2 = \frac{k_{2-2-2}}{k_{2-2-1}}; \quad r'_2 = \frac{k_{1-2-2}}{k_{1-2-1}}$$

и уравнение состава сополимера представляют в виде:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{r'_1 X + 1} \right] / \left[1 + \frac{r'_2}{X} \left(\frac{r_2 + X}{r'_2 + X} \right) \right],$$

где $X = [M_1]/[M_2]$.

Это уравнение состава называют обобщенным уравнением Алфрея.

При радикальных процессах r_1 и r_2 мало зависят от природы инициатора, характера среды и температуры. В табл. 11 приводятся значения констант сополимеризации некоторых пар мономеров при радикальной сополимеризации.

При сополимеризации по ионному механизму на значения r_1 и r_2 определяющее влияние оказывает тип катализатора, поляр-

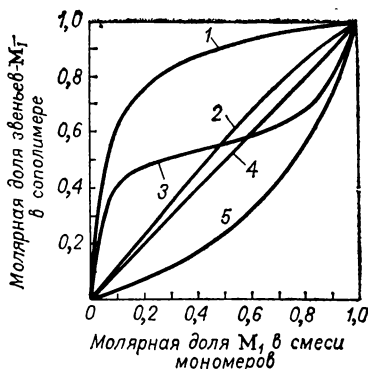
Таблица 11

Константы сополимеризации некоторых пар мономеров

Мономер M_1	Мономер M_2	Температура, °C	r_1	r_2
Бутадиен	Стирол	60	1,39	0,78
	»	50	1,4	0,5
	Акрилонитрил	50	0,35	0,05
Хлоропрен	Стирол	70	7,0	0,05
	»	50	6,3	0,00
	»	131	0,54	0,59
Метилметакрилат	»	60	0,46	0,52
	Винилацетат	60	55	0,01
Стирол	Бутилакрилат	—	1,00	1,00
Акрилонитрил	Винилацетат	90	1,07	1,08
Этилен	Винилиденхлорид	60	0,3	3,2

Рис. 54. Зависимости дифференциального состава сополимеров от соотношения и относительных активностей мономеров:

1— $r_1=10,0$, $r_2=0,035$ (анионная сополимеризация бутадиена со стиролом в неполярной среде в присутствии этиллития); 2— $r_1=1,60$, $r_2=0,96$ (то же в присутствии этилнатрия); 3— $r_1=0,40$, $r_2=0,04$ (радикальная сополимеризация бутадиена с акрилонитрилом); 4—азеотропная линия (радикальная сополимеризация бутлакрилата с акрилонитрилом); 5— $r_1=0,30$, $r_2=3,20$ (радикальная сополимеризация винилхлорида с винилиденхлоридом).



ность среды, наличие полярных примесей. Например, если при сополимеризации по радикальному механизму стирол и метилметакрилат имеют близкие значения констант сополимеризации, и в сополимере содержится примерно поровну

звеньев того и другого типа, то при катионной сополимеризации в силу более высокой активности стирола в сополимере содержится более 99 % стирольных звеньев, а при анионной сополимеризации — менее 1 %.

Зависимость дифференциального состава сополимера от соотношения мономеров в полимеризуемой смеси обычно выражается в виде диаграммы, а форма кривой зависит от значений констант сополимеризации (рис. 54).

Довольно редким, но интересным случаем является система, в которой $r_1=r_2=1$, т. е. все четыре реакции роста цепи протекают с равными скоростями. В этом случае состав сополимера отвечает составу смеси мономеров во всем интервале соотношений (рис. 54, кривая 4). Такая сополимеризация получила название *азеотропной*.

Состав сополимера может соответствовать составу смеси мономеров, т. е.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

при условии

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1.$$

Отсюда:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}.$$

Очевидно, это возможно, если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, так как если их значения превышают 1, то каждый из мономеров более склонен к гомополимеризации. При $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ вероятным становится чередование звеньев различного типа. Такой вид сополимеризации представлен на рис. 54 кривой 3; примером такой системы является пара бутадиен — акрилонитрил при радикальном механизме процесса.

При отсутствии азеотропного состава возможно несколько разновидностей сополимеризации в зависимости от соотношения r_1 и r_2 .

1. *Статистические сополимеры.* При $r_1 r_2 = 1$ (идеальная сополимеризация) обе растущие частицы в одинаковой мере могут присоединять мономеры разного типа:

$$k_{2-2}/k_{2-1} = k_{1-2}/k_{1-1} \quad \text{или} \quad r_2 = 1/r_1.$$

При этом распределение мономерных звеньев по цепи полимеров имеет статистический характер.

При статистической сополимеризации чаще всего встречаются случаи $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ или $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ т. е. когда один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обоим растущим центрам. Подобные системы не образуют азеотропных смесей ни при каком соотношении, и кривая состава не пересекает линию азеотропа, а располагается выше (при $r_1 > 1$, кривые 1 и 2 на рис. 54) или ниже (при $r_2 > 1$, кривая 5) этой линии.

2. *Чередующиеся (альтернатные) сополимеры.* При условии $r_1 = r_2 = 0$ звенья разного типа регулярно чередуются по цепи. В этом случае уравнение состава упрощается:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1.$$

Примером такой системы является пара стилибен — малеиновый ангидрид, момеры, практически не склонные к гомополимеризации в силу стерических затруднений и образующие при сополимеризации цепи с регулярным чередованием звеньев. Однако такие случаи встречаются довольно редко.

3. *Блочные сополимеры.* Если $r_1 r_2 > 1$ или r_1 и r_2 больше единицы, то наблюдается склонность к образованию блоксополимеров, но при очень высоких значениях r_1 или r_2 наряду с блоксополимером обязательно образуются и гомополимеры.

При проведении сополимеризации по катионному механизму в отличие от радикального отсутствует эффект чередования звеньев. В большинстве процессов катионной полимеризации произведение $r_1 r_2 > 1$, и проявляется тенденция к образованию блоксополимеров. В таких процессах в одинаковых условиях реакции избирательность растущего иона находится в прямой зависимости от его стабильности и в обратной — от его активности. Карбокатион преимущественно атакует атом углерода с наибольшей электронной плотностью. Таким образом, наличие в мономере электронодонорных заместителей должно повышать вероятность их присоединения к растущей цепи, а электроноакцепторные заместители приводят к обратному эффекту. Особенностью катионной сополимеризации, в отличие от радикальной, является отсутствие влияния индивидуальных скоростей гомополимеризации мономеров v_{1-1} и v_{2-2} на состав образующегося сополимера.

Относительную реакционную способность мономеров в реакции с определенным карбокатионом выражают величинами, обратными константам сополимеризации: $1/r_1 = k_{1-2}/k_{1-1}$. Относительная реакционная способность карбокатиона со своим мономером принимается за 1 (табл. 12).

Таблица 12

Относительные реакционные способности некоторых мономеров по отношению к карбкатиону изобутилена

Мономер	Катализатор	Растворитель	Температура, °С	Относительная реакционная способность
Изобутилен	SnCl ₄	CCl ₄	0	1,0
Стирол	SnCl ₄	C ₂ H ₅ Cl	0	0,62
Изопрен	AlCl ₃	CH ₃ Cl	—100	0,40
Бутадиен	AlCl ₃	CH ₃ Cl	—100	0,009

В настоящее время константы сополимеризации определяют решением уравнений сополимеризации при различных степенях превращения с помощью электронных вычислительных машин.

Реакционные способности макрорадикала и мономера в реакциях сополимеризации можно предсказать по полуэмпирической схеме $Q - e$, предложенной Алфреем и Прайсом. В основу этой схемы положены допущения:

- чередование звеньев в полимерной цепи является следствием электростатического взаимодействия мономера и радикала;
- заряды у мономера и отвечающего ему радикала одинаковы.

Согласно этой схеме, любая из констант скорости роста цепи может быть записана в виде экспоненциальной зависимости вида:

$$k_{1-2} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2},$$

где P_1 и Q_2 — реакционная способность радикала $\sim \dot{M}_1$ и мономера M_2 ; e_1 — заряд на мономере M_1 и радикале $\sim \dot{M}_1$; e_2 — то же для M_2 и $\sim \dot{M}_2$.

Пользуясь этими соотношениями, можно найти:

$$r_1 = \frac{k_{1-1}}{k_{1-2}} = \frac{P_1 Q_1 e^{-e_1 e_1}}{P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1 (e_1 - e_2)},$$

$$r_2 = \frac{k_{2-2}}{k_{2-1}} = \frac{P_2 Q_2 e^{-e_2 e_2}}{P_2 Q_1 e^{-e_2 e_1}} = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2 (e_2 - e_1)}.$$

$$\text{Тогда } r_1 r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2}.$$

Зная значения параметров Q и e для мономера, можно рассчитать Q и e для любой пары мономеров. Ниже приведены некоторые типичные значения Q и e (в качестве стандартного мономера принят стирол):

	Q	e
Стирол	1,0	—0,8
Метилметакрилат	0,74	+0,4
Акрилонитрил	0,44	+1,2
Винилхлорид	0,02	+0,2

Хотя эта схема качественно верно передает закономерности сополимеризации, относительно ее теоретической обоснованности и количественной интерпретации высказываются противоречивые суждения. Поскольку параметры Q и e , применяемые в схеме Алфрея — Прайса, не учитывают влияния катализатора и растворителя на реакционную способность мономеров, предсказание констант сополимеризации в катионных процессах по этой схеме ненадежно.

Другой перспективный подход к решению проблемы предсказания реакционной способности мономеров при сополимеризации состоит в определении произведений вероятностей P_i присоединения данного мономера к радикалу определенного типа. Например, вероятность присоединения мономера M_1 к радикалу типа $\sim \dot{M}_1 (P_{1-1})$ можно найти из соотношения:

$$P_{1-1} = \frac{k_{1-2} [\dot{M}_1] [M_1]}{k_{1-1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{1-2} [\dot{M}_1] [M_2]}.$$

Если известны константы сополимеризации для систем M_1-M_2 и M_2-M_3 , то оказывается, можно рассчитать константы сополимеризации для системы M_1-M_3 , используя соотношение:

$$P_{1-2} P_{2-3} P_{3-1} = P_{1-3} P_{3-2} P_{2-1} = \text{const.}$$

Значения этой постоянной для абсолютного большинства систем равны 0,037, если мономеры характеризуются заметным сопряжением (акрилаты, метакрилаты, акрилонитрил, стирол и др.), и 0,006, если один из мономеров характеризуется незначительным сопряжением (винилхлорид, олефины, виниловые эфиры и др.). Этот метод интересен тем, что дает непосредственную связь между реакционной способностью мономера и радикала.

Все способы определения констант сополимеризации мономеров заключаются в экспериментальном определении составов сополимеров, полученных для нескольких смесей мономеров M_1 и M_2 . Поскольку определение дифференциального состава сополимера при различных степенях превращения представляет значительные трудности, обычно процесс сополимеризации обрывают при малых степенях превращения (менее 5 %). При столь малых степенях превращения дифференциальный состав сополимера $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ можно принять равным интегральному составу F_1/F_2 , и тогда уравнение состава принимает вид:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}.$$

Решение этого уравнения относительно r_2 приводит к выражению

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{F_2}{F_1} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right],$$

которое в координатах $r_1 - r_2$ представляет уравнение прямой.

Определив составы сополимеров, полученных по крайней мере при трех различных значениях $[M_1]/[M_2]$, представляют графически три полученных уравнения. За истинные значения r_1 и r_2 принимают координаты центра треугольника, образованного пересечением прямых.

Уравнение состава сополимера может быть записано в форме

$$r_2 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2}.$$

Тогда, построив графическую зависимость в координатах $(F_2/F_1 - 1)(f_1/f_2) - (f_1/f_2)^2(F_2/F_1)$, определяют r_2 как отрезок, отсекаемый на оси ординат, и r_1 как угловой коэффициент прямой.

Для того чтобы определить мгновенный состав сополимера как функцию степени превращения смеси мономеров, пользуются интегральной формой уравнения. Если M — число молей мономеров, F_1 и F_2 — молярные доли M_1 и M_2 в сополимере, f_1 и f_2 — их молярные доли в смеси мономеров, то в данный момент времени, когда dM молей мономера вступило в сополимеризацию, сополимер содержит $F_1 dM$ первого мономера, а смесь мономеров содержит этого мономера $(M - dM)(f_1 - df_1)$. Запишем материальный баланс сополимеризации по мономеру M_1 :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM.$$

После разделения переменных и при условии пренебрежения членом $df_1 dM$ (из-за его малости) можно записать:

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)},$$

где M_0 и $(f_1)_0$ — начальные значения M и f_1 .

Значения $(F_1 - f_1)$ могут быть найдены при известных r_1 и r_2 путем решения уравнения состава сополимера, записанного не через концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$, а через их молярные доли:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}.$$

Значение $(F_1 - f_1)$ позволяет определить состав сополимера и смеси мономеров при любой степени превращения, которая выражается как $(1 - M/M_0)$.

Для решения приведенного выше интегрального уравнения состава используют также следующие выражения:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta}\right]^\gamma,$$

где

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

4.2. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Если принять простейший механизм сополимеризации по четырем элементарным маршрутам (см. стр. 163), можно, отвлекаясь от природы активного центра, суммарную скорость сополимеризации записать как

$$v_{\text{спл}} = v_{M_1} + v_{M_2} = -\frac{d[M_1]}{dt} - \frac{d[M_2]}{dt} = k_{1-1}[M_1^*][M_1] + k_{2-1}[M_2^*][M_1] + k_{2-2}[M_2^*][M_2] + k_{1-2}[M_1^*][M_2].$$

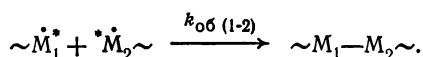
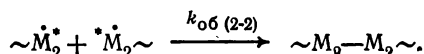
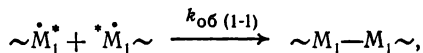
Примем суммарную концентрацию активных центров в системе равной $[M^*] = [M_1^*] + [M_2^*]$, а отношение $[M_1]/[M_2] = x$; с учетом условия стационарности

$$k_{1-2}[M_1^*][M_2] = k_{2-1}[M_2^*][M_1]$$

после несложных преобразований можно получить:

$$v_{\text{спл}} = \frac{k_{1-1}k_{2-2}(r_1x + 2 + r_2/x)}{(r_1k_{2-2}x + r_2k_{1-1} + r_1k_{2-2} + r_2k_{1-1}/x)} ([M_1] + [M_2])[M^*].$$

Если сополимеризация протекает по радикальному механизму, возможны три реакции обрыва цепи:



Общая скорость обрыва цепи может быть найдена как сумма скоростей элементарных реакций:

$$v_{об} = k_{об(1-1)}[\dot{M}_1]^2 + k_{об(2-2)}[\dot{M}_2]^2 + k_{об(1-2)}[\dot{M}_1][\dot{M}_2].$$

С учетом приведенного выше условия стационарности и после некоторых преобразований можно вывести уравнение скорости сополимеризации:

$$v_{\text{спл}} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)v_{об}^{1/2}}{\{r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\varphi r_1r_2\delta_2\delta_1[M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2\}^{1/2}},$$

где

$$\delta_1 = \left(\frac{k_{об(1-1)}}{k_{1-1}^2}\right)^{1/2}; \quad \delta_2 = \left(\frac{k_{об(2-2)}}{k_{2-2}^2}\right)^{1/2}; \quad \varphi = \frac{k_{об(1-2)}}{2(k_{об(1-1)}k_{об(2-2)})^{1/2}}.$$

Величина φ характеризует относительную роль актов обрыва цепи при столкновении растущих цепей, имеющих на концах разные звенья. Для пар мономеров, сходных по своей природе, значение φ близко к 1 (стирол — *n*-метоксистирола), для мономеров различной природы значение φ существенно возрастает (для си-

стемы стирол — метилметакрилат $\Phi = 13$, а для пары метилметакрилат — винилацетат $\Phi = 400$).

На степень полимеризации n влияют возможные реакции переноса цепи:

$$n = v_{\text{спл}}/v_{\text{пер}}$$

где $v_{\text{пер}}$ — скорость переноса, которая зависит от концентрации вещества, способного быть переносчиком $[L]$:

$$v_{\text{пер}} = k'_{\text{пер}} [\dot{M}_1] [L] + k''_{\text{пер}} [\dot{M}_2] [L].$$

В окончательном виде мгновенная степень полимеризации может быть найдена из уравнения:

$$n = \frac{[M_1][M_2]}{[L]} = \frac{\frac{k'_{\text{пер}}}{k_{1-2}} \left(\frac{[M_1][M_2]}{[M_2]} \right) + \frac{k''_{\text{пер}}}{k_{2-1}} \left(\frac{[M_1] + [M_2]}{[M_1]} \right)}{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 2 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}}.$$

4.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ

4.3.1. Статистические сополимеры

Статистическая сополимеризация широко используется в промышленности для синтеза каучуков. Первыми сополимерными каучуками были бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки общего назначения, не утратившие своего значения и в настоящее время. Их получение осуществляется путем радикальной полимеризации, а в последние годы — и по анионному механизму. Несмотря на то что используются одни и те же мономеры, и в обоих случаях звенья связанного стирола статистически распределены по длине цепи, метод анионной полимеризации предпочтительнее, поскольку позволяет получать полимеры высокого качества. Ниже, при рассмотрении технологии синтеза каучуков, мы остановимся более подробно на различиях в строении и свойствах этих сополимеров. Сейчас подчеркнем, что главное их различие состоит в строении фрагментов бутадиенового звена: они не имеют регулярного строения при радикальной полимеризации и стереорегулярны при ионной.

От механизма сополимеризации зависит относительная активность мономеров, а следовательно, и состав получаемого сополимера. Например, при радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом константы сополимеризации составляют $r_1 = 1,4$ и $r_2 = 0,5$ (для бутадиена и α -метилстирола $r_1 = 1,6$ и $r_2 = 0,01$) соответственно. Поэтому содержание стирольных звеньев в сополимере всегда немного ниже, чем в исходной смеси мономеров. Получаемые при этом полимеры имеют нерегулярное строение. Так, при проведении полимеризации при 5°C наблюдается следующее распределение звеньев бутадиена, % (масс.):

1,4-цис	7
1,4-транс	72
1,2-	21

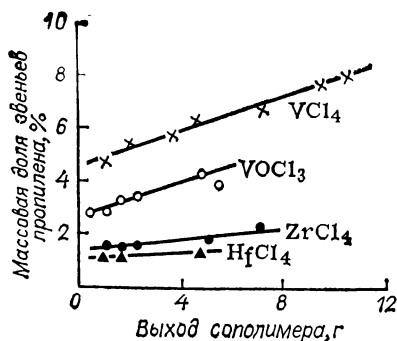


Рис. 55. Зависимость состава сополимера этилена с пропиленом от природы галогенида переходного металла в комплексе с триизобутиллалюминием.

Константы сополимеризации бутадиена со стиролом при использовании литийорганических катализаторов могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от температуры процесса и природы среды (табл. 13). Однако, несмотря на изменение констант сополимеризации, стирол остается значительно менее активным, чем бутадиен, поэтому в углеводородной среде наблюдается склонность к формированию блочных сополимеров.

Для получения статистических сополимеров в процессах анионной сополимеризации используют различные модификаторы литийалкилов. Так, введение ионов Na, K, Rb или Cs в составе соединений типа MeOR приведет не только к сближению констант сополимеризации, но и к ускорению процесса. К аналогичному эффекту приводит также введение электронодонорных добавок. Так, тенденция к статистическому распределению звеньев возрастает при использовании в качестве добавок к растворителю эфиров ряда:

Диэтиловый эфир < Диоксан < Метилаль < Тетрагидрофуран

Константы сополимеризации в присутствии 4,8 моль/л диэтилового эфира составляют $r_1 = 1,78$; $r_2 = 0,11$; в присутствии 3 моль/л тетрагидрофурана $r_1 = 1,030$; $r_2 = 0,744$ (для бутадиена и стирола соответственно).

К числу статистических сополимеров, получаемых на катализаторах Циглера — Натта, относятся этилен-пропиленовые каучуки. Причем для статистического распределения звеньев по длине цепи пригодны не все катализаторы. Наиболее подходящими ока-

Таблица 13

Константы сополимеризации бутадиена r_1 и стирола r_2 на литийалкилах в углеводородных средах

Растворитель	Температура, °C	r_1	r_2
Бензол	30	20	0,05
Гептан	30	7,0	0,00
Толуол	20	$11,3 \pm 0,8$	$0,04 \pm 0,02$
	25	12,5	0,1
	75	$9,5 \pm 0,7$	$0,07 \pm 0,02$
Циклогексан	40	26	0,04

Влияние типа катализатора на константы сополимеризации этилена r_1
с пропиленом r_2

Каталитическая система	Растворитель	Температура, °C	r_1	r_2
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Изооктан	30	8,0	0,18
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	Циклогексан	70	28,0	0,035
$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	»	70	16,0	0,062
$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Пропилен	25	3,5	0,144
$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	Изооктан	30	6,4	0,7
$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	»	30	7,2	0,28
$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	»	30	17,5	0,13
$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Пропилен	50	7,0	0,11

зываются катализаторы на основе соединений ванадия и алюминийорганических соединений.

Относительная активность мономеров зависит от вида переходного металла в катализаторе Циглера — Натта (рис. 55), а также от природы металлоорганического соединения, типа растворителя, температуры полимеризации (табл. 14).

Для сравнения константы сополимеризации этилена с пропиленом по радикальному механизму составляют $r_1 = 3,1$; $r_2 = 0,77$.

При статистической сополимеризации изобутилена с изопреном по катионному механизму получают бутылкаучук. При использовании в качестве катализатора AlCl_3 и проведении процесса в среде метилхлорида были найдены следующие константы сополимеризации: r_1 (изобутилен) $= 2,25 \pm 0,05$; r_2 (изопрен) $= 0,40 \pm 0,05$.

Методы сополимеризации широко используются и при синтезе каучуков специального назначения. Примерами таких статистических сополимеров являются бутадиен-нитрильные сополимеры, получаемые радикальной полимеризацией, бутадиен-винилпиридиновые, бутадиен-винилиденхлоридные сополимеры, используемые в виде латексов.

При получении силоксановых каучуков статистические сополимеры образуются как при ионной полимеризации смесей циклических силоксанов различного строения, так и при поликонденсации линейных силоксандиолов. При этом в макромолекулы вводятся не только фрагменты ненасыщенности, но и ароматические и алифатические группировки самого различного строения, в том числе и содержащие гетероатомы.

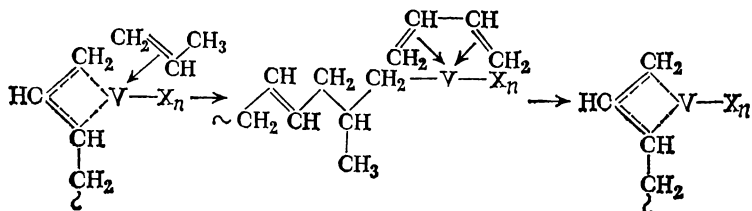
4.3.2. Чередующиеся сополимеры

Сополимеры со строгим чередованием звеньев могут быть получены при совместной полимеризации двух мономеров, не способ-

ных к гомополимеризации (см. стр. 166). Такого строения сополимеры образуются и при полимеризации некоторых замещенных циклоолефинов, например содимера бутадиена с изопреном (см. стр. 156), а также во многих реакциях поликонденсации.

Интересные возможности для получения чередующихся сополимеров диеновых и олефиновых мономеров открываются при использовании каталитических систем типа Циглера — Натта, в частности, на основе галогенидов ванадия. Строгое чередование звеньев можно объяснить различной координирующей способностью ванадия, связанного с концевыми звеньями разной природы.

Так, концевое звено, образованное диеновым мономером, представляет собой π -аллильный комплекс, в котором ванадий сохраняет только одно координационное место, а оно может быть занято только олефином. После вхождения олефина в цепь связь $V-C$ становится обычной σ -связью, и возникает возможность для бидентатной координации диенового углеводорода. В случае сополимеризации бутадиена с пропиленом этот процесс можно представить следующей схемой:

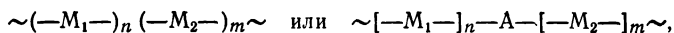


В получаемом сополимере звенья бутадиена имеют в основном *транс*-конфигурацию. Такая саморегулирующаяся система чередования звеньев приводит к получению полимера с 6 углеродными атомами в повторяющемся звене.

Такое же строение имеют бутадиеновые фрагменты при полимеризации на Ti -каталитических системах. Если же на титановых катализаторах сополимеризуется изопрен с пропиленом, то звенья диена имеют преимущественно 1,4-*цис*-микроструктуру.

4.3.3. Блоксополимеры

Отличительной особенностью блоксополимеров является чередование в основной полимерной цепи участков (блоков), состоящих из мономерных звеньев какого-либо одного типа, с участками, построенными из звеньев другого типа. Схематически макромолекулу блоксополимера можно представить следующим образом:



где A — фрагмент молекулы низкомолекулярного соединения, связывающего блоки различного химического строения.

Число чередующихся блоков в макромолекуле может быть различным.

Особую группу блоксополимеров составляют *стереоблоксополимеры*, отдельные участки макромолекул которых не отличаются по химическому составу, но имеют различную пространственную конфигурацию. Например, макромолекула стереоблоксополимера пропилена может состоять из участков изотактических, синдиотактических и атактических. В каждом блоке макромолекулы такого сополимера проявляются свойства данного гомополимера, характерная для него гибкость цепи, интенсивность внутри- и межмолекулярного взаимодействия и т. д. Поэтому физические свойства блоксополимеров являются средними между свойствами гомополимеров. Ниже приведены некоторые свойства изотактического (I), синдиотактического (II) и стереоблоксополимера (III) полипропилена:

	I	II	III
Температура стеклования, °C	45	115	60—65
Температура кристаллизации, °C	160	200	170
Плотность аморфного полимера, г/см ³	1,19	1,22	1,20—1,21

В отличие от смесей гомополимеров блоксополимеры являются кинетически устойчивыми, так как отдельные блоки связаны между собой химическими связями.

В основе получения блоксополимеров лежат две группы методов: полимеризация мономеров в присутствии макромолекулярного инициатора и взаимодействие двух или более полимеров или макрорадикалов.

Примерами синтеза блоксополимеров из мономеров является использование живущих полимеров, полученных при анионной полимеризации и способных продолжить кинетическую цепь при взаимодействии с мономером иной природы; применение различных полимерных пероксидов, генерирующих при нагревании радикалы, которые взаимодействуют с различными мономерами, а также макромолекул с функциональными группами, участвующими во взаимодействии с мономерами.

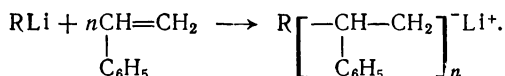
Синтез блоксополимеров через живущие полимеры. Обычно в этом методе синтеза применяются анионные или анионно-координационные катализаторы. Так как в неполярных средах при использовании литийорганических катализаторов бутадиен (изопрен) значительно активнее стирола, появилась возможность синтеза ряда блоксополимеров с участием этих мономеров.

Возможны два способа сополимеризации: при одновременной дозировке смеси мономеров и при поочередном их введении. В первом случае вначале образуются блоки из звеньев более активного мономера, а по мере его расходования в реакциях роста цепи все больше участвуют молекулы менее активного мономера. Получаемый по этому способу сополимер состоит из блоков разной химической природы, соединенных блоком статистического сополимера. Если скорость подачи смеси мономеров разной активности меньше, чем скорость полимеризации, образуются статистические сополимеры.

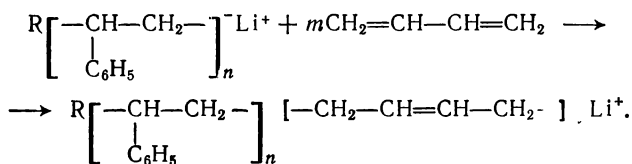
Во втором случае вначале образуются живущие блоки одного мономера, и по его исчерпанию в систему вводится второй мономер. Так, чередуя подачу мономеров, можно получать блоксополимеры с разным числом и размерами блоков.

В промышленности в присутствии литийорганических соединений получают блоксополимеры бутадиена со стиролом, которые в зависимости от количества, взаимного расположения и молекулярной массы блоков являются термопластичными материалами или термоэластопластами. Наибольший интерес представляют термоэластопласты, которые не требуют вулканизации и могут перерабатываться многократно. Такими свойствами обладают трехблочные сополимеры, имеющие концевые полистирольные блоки, а также аналогичные блоксополимеры изопрена со стиролом или α -метилстиролом. Для достижения оптимальных свойств тройных блоксополимеров необходимо регулировать молекулярные массы блоков при синтезе, что легко осуществляется при их получении с использованием живущих полимеров. Обычно молекулярная масса блоков полистирола варьируется от 2000 до 100 000, а полибутадиеновых блоков — от 5000 до 200 000.

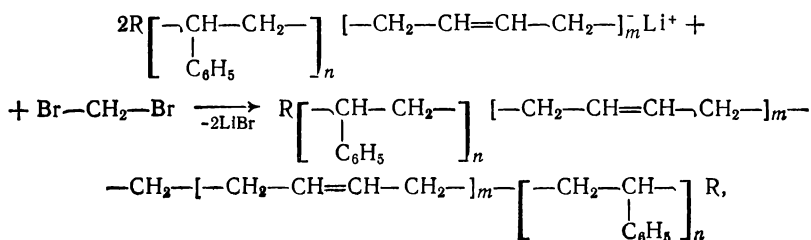
Для получения тройных блоксополимеров используют обычные методы анионной блоксополимеризации. Вначале под действием литийалкилов в углеводородных растворителях получают живущий полистирол:



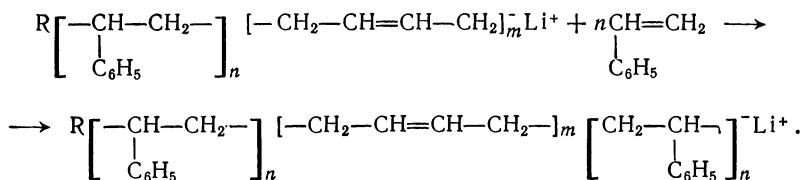
После этого к живущему полистиролу добавляют бутадиен, при этом образуется живущий двойной блоксополимер:



Двойной живущий блоксополимер превращается в тройной блоксополимер либо с помощью связующего агента, например CH_2Br_2



либо после добавления новой порции стирола:



Аналогично могут быть получены тройные блоксополимеры полибутадиен — полистирол — полибутадиен, однако они, как и двойные блоксополимеры полистирол — полибутадиен, не представляют практического интереса, поскольку имеют низкую когезионную прочность и нуждаются в вулканизации.

Хорошими свойствами термоэластопластов обладают блоксополимеры олефинов, состоящие из некристаллизующихся блоков статистических сополимеров, соединенных с блоками кристаллизующихся гомополимеров (полиэтилена или полипропилена). Такие кристаллические блоки выполняют роль своеобразного усиливающего наполнителя, они придают этилен-пропиленовым блоксополимерам высокие прочностные показатели при обычных температурах эксплуатации, при повышении температуры выше температуры плавления кристаллических блоков сополимеры приобретают высокую пластичность и могут перерабатываться как обычные термoplastы.

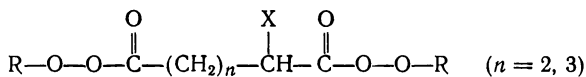
В Японии освоено промышленное производство алфиновых сополимеров бутадиена со стиролом. В таких эластомерах бутадиеновые блоки на 50—70 % состоят из 1,4-*транс*-звеньев и на 15 % из 1,4-*цис*-звеньев. При использовании катализаторов Циглера — Натта путем попеременной полимеризации получают кристаллические стереоблоксополимеры олефинов (полиалломеры), которые сохраняют кристаллическую структуру при любом составе блоков.

Около 25—35 % от всего производства полипропилена в США, Японии и Западной Европе составляют блоксополимеры. При периодическом способе их синтеза вначале на катализаторах Циглера — Натта получают полипропилен, а затем полимеризуют этилен. При непрерывном способе этилен периодически дозируют в реактор, при этом часть полимера имеет статистическое распределение звеньев.

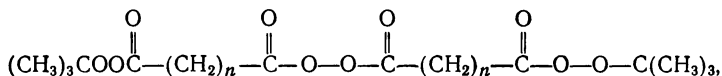
Синтез блоксополимеров с использованием полимерных пероксидов. При использовании полимерного фталоилпероксида в качестве инициатора радикальной полимеризации получают полимеры, содержащие пероксидные группы, способные инициировать полимеризацию мономеров.

Если в молекуле ди- или трипероксида имеются неравноценные пероксидные группы, то различие в константах скорости разложения этих групп позволяет использовать их для синтеза

блоксополимеров. Например, введением заместителя в α -положение к ацильной группе пероксида типа

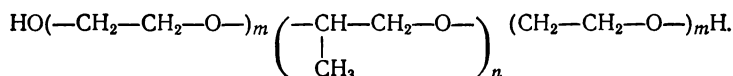


достигается неравноценность пероксидных групп: в определенном температурном и временном интервале разлагается одна из групп, инициируя полимеризацию мономера M_1 . Образующийся полимер содержит на концах цепей менее активную пероксидную группу, способную в соответствующих условиях инициировать полимеризацию мономера иной природы. Этого же эффекта можно достичь, применяя трипероксиды типа

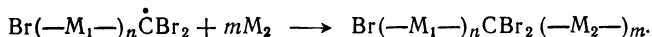
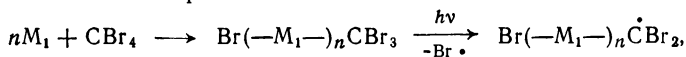


в которых содержатся две перэфирных и одна диацильная пероксидные группы, обладающие различной активностью.

Получение блоксополимеров путем ступенчатой полимеризации. Используя полимеры с концевыми группами, способными участвовать в ступенчатой полимеризации с мономерами иной химической природы, можно получать блоксополимеры. Например, полипропиленоксид, полученный полимеризацией пропиленоксида, может инициировать полимеризацию другого гетероциклического мономера. В случае этиленоксида при этом образуется полимер строения:



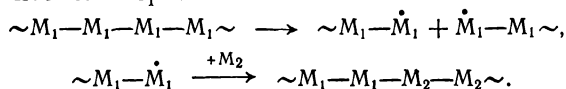
Получение блоксополимеров с использованием макромолекулярных агентов передачи цепи или фотосенсибилизаторов. К этому способу относятся радикальные процессы, связанные с образованием в составе макромолекул гомополимера звеньев, распадающихся на свободные радикалы или являющихся хорошими переносчиками цепи. Так, при полимеризации в присутствии таких галогенидов, как CBr_4 , $CBrCl_3$, на концах макромолекул образуются звенья типа $SVBr_3$, которые при облучении легко превращаются в свободные радикалы:



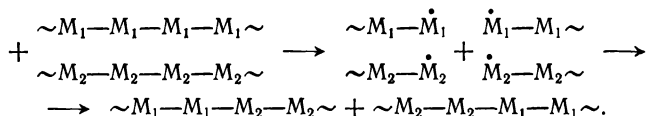
К группе методов синтеза блоксополимеров из полимеров относятся процессы взаимодействия гомополимеров с макрорадикалами и многочисленные реакции полимеров по концевым функциональным группам.

Реакции с макрорадикалами. Наиболее действенным и эффективным способом образования свободных радикалов на кон-

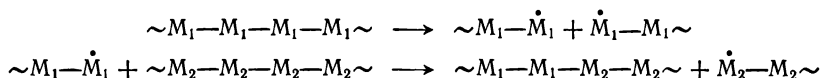
цах макромолекул является механическая деструкция полимерных цепей. Если она осуществляется в инертной среде и в присутствии мономера, способного полимеризоваться по радикальному механизму, то возникновение активных центров приводит к образованию блоксополимера:



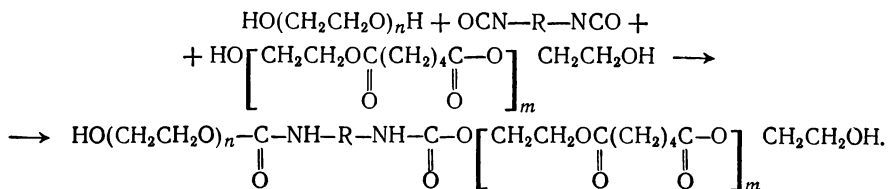
Образование блоксополимера возможно также, если механической обработке или действию ультразвука подвергается смесь двух или более гомополимеров. При перекрестной рекомбинации макрорадикалов образуются блоксополимеры:



В процессе механодеструкции число образующихся макрорадикалов сравнительно невелико, и только их рекомбинация не может привести к высокому выходу блоксополимера. Практически выход блоксополимера составляет 80—90 %; по-видимому, в процессах смешения полимеров развиваются радикальные цепные реакции, приводящие к образованию блоксополимеров:



Реакции по функциональным группам. Одним из распространенных способов получения блоксополимеров является взаимодействие полимеров по активным концевым функциональным группам. Так, если смесь полиэфиров различного строения с концевыми гидроксильными группами обработать диизоцианатом, то получится блоксополимерный полиуретан:



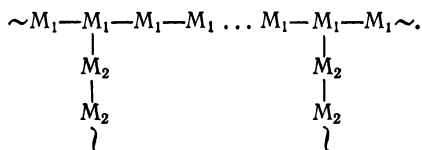
Аналогично получают блоксополимеры при совместном отверждении различных по химическому строению эпоксидных смол и полисульфидных полимеров.

Использование методов второй группы позволяет синтезировать блоксополимеры на основе природных высокомолекулярных соединений, например, натурального каучука, гуттаперчи, крахмала и др. Такая модификация природных полимеров часто приводит к значительному изменению их свойств и способствует расширению областей их применения.

Для всех реакций получения блоксополимеров характерна возможность одновременного образования или сохранения некоторого числа макромолекул гомополимеров. Почти во всех случаях получаемый блоксополимер представляет смесь с гомополимерами, для отделения которых можно использовать различие их растворимости. Наименьшее количество гомополимеров образуется при регулировании блоксополимеризации по анионному механизму, а также при ступенчатой полимеризации.

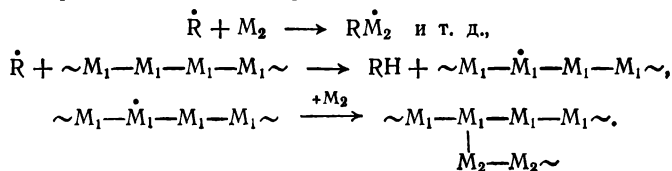
4.3.4. Привитые (графт) сополимеры

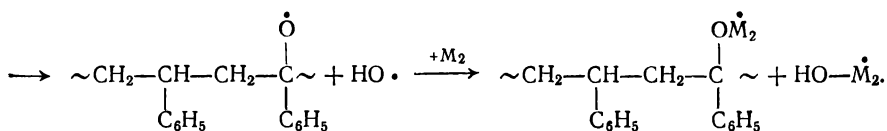
Макромолекулы привитых сополимеров состоят из участков различной химической природы, но при этом основная цепь макромолекулы представлена звеньями одного типа, а участки, построенные из звеньев другого типа, образуют боковые ответвления. Схематически макромолекулу привитого сополимера можно представить следующим образом:



Поскольку основная цепь привитого сополимера состоит из звеньев одного типа, этот гомополимер является чаще всего исходным веществом при синтезе привитого сополимера. Общий метод синтеза привитых сополимеров — создание тем или иным способом активного центра в одном из звеньев макромолекулы исходного гомополимера с последующей полимеризацией на этом активном центре молекул другого мономера.

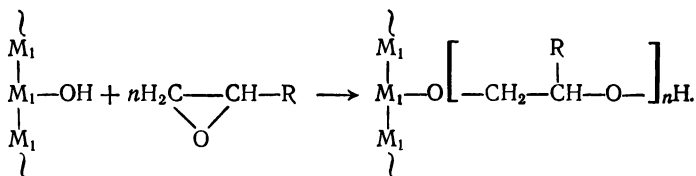
Для образования активных центров можно применять реакцию переноса цепи из полимер. Известно, что при радикальной полимеризации ненасыщенных соединений при малых степенях превращения мономера образуются главным образом линейные макромолекулы. С увеличением концентрации полимера все интенсивнее протекают реакции переноса цепи на полимер, что приводит к разветвлению макромолекул. Поэтому при радикальной полимеризации мономера M_2 в присутствии гомополимера M_1 неизбежно происходит перенос цепи на полимер, в результате чего образуются привитые сополимеры. Возникшие при распаде инициатора радикалы $\dot{R}$ способны в этих условиях вызывать гомополимеризацию мономера M_2 и взаимодействовать с полимером M_1 , образуя активные центры в цепи полимера:





Радикал $\text{HO} \cdot$ способен также инициировать полимеризацию, следствием чего является образование определенного количества гомополимера M_2 .

Прививка к макромолекуле полимерных цепей другого типа может осуществляться и при помощи ступенчатой полимеризации по функциональным группам макромолекулы. Например, при полимеризации циклического оксида на гидроксильной группе полимерной цепи можно получить привитой сополимер:



Как правило, при получении привитых сополимеров, особенно в результате свободнорадикальных процессов, наряду с сополимером образуется некоторое количество гомополимеров.

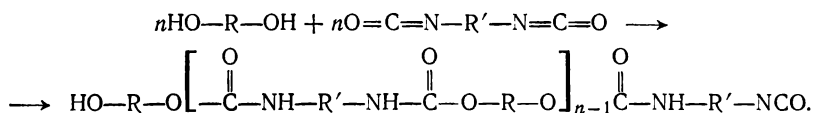
Глава 5

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

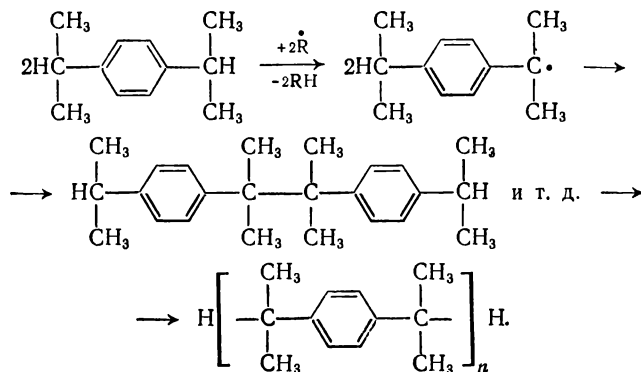
Значительное число полимеров, особенно гетероцепных, получают путем поликонденсации, которая по многим признакам отличается от полимеризации. В реакциях поликонденсации могут участвовать одно или несколько веществ, содержащих функциональные группы, способные при взаимодействии друг с другом образовывать химическую связь. При поликонденсации в каждом акте взаимодействия одновременно гибнет два реакционных центра. В этом состоит существенное различие реакций поликонденсации и полимеризации. В последних в каждом акте взаимодействия гибнет один реакционный центр.

Поликонденсация может осуществляться по типу замещения или присоединения, при замещении процесс образования полимера сопровождается выделением низкомолекулярного побочного продукта реакции. Если процесс поликонденсации протекает по типу присоединения, то низкомолекулярные продукты не образуются; состав исходной смеси мономеров и состав образующегося полимера идентичны. К числу таких процессов относится, на-

пример, уретанообразование при взаимодействии гликолей и диизоцианатов:



Известны также поликонденсационные процессы, протекающие по механизму полиприсоединения с одновременным выделением низкомолекулярного продукта. Примером таких процессов является полирекомбинация, в ходе которой наряду с образованием полимера наблюдается выделение углеводорода:



Следовательно, в основу определения реакции поликонденсации не может быть положено ни образование низкомолекулярного побочного продукта, ни тип реакции (замещение, присоединение).

В отличие от цепных реакций полимеризации поликонденсация протекает ступенчато с образованием на каждом этапе стабильных n -меров, имеющих такие же функциональные группы, как и в исходных веществах. Таким образом, *поликонденсация* — это процесс синтеза полимеров, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия молекул исходных веществ друг с другом и с n -мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул n -меров между собой.

Если при полимеризации происходит позвенный рост макромолекулы, то при поликонденсации такой характер формирования цепи наблюдается только на ранних стадиях процесса. После быстрого исчерпания молекул мономеров рост макромолекул происходит при взаимодействии образовавшихся n -меров, т. е. побочно.

Характерно, что если при полимеризации число растущих центров практически постоянно (без учета реакций обрыва кинетических цепей), то их количество при поликонденсации постоянно снижается. Можно отметить также, что для начала роста цепи в большинстве реакций полимеризации требуется наличие инициатора, при этом образующийся активный центр существенно

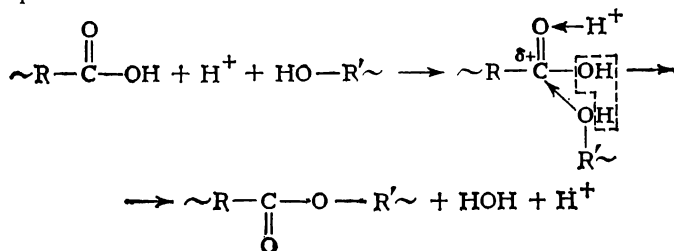
Основные реакции, используемые для поликонденсации

Тип полимера, получающегося при поликонденсации	Реакция получения полимера
Полиэтерификация	
Сложный полиэфир	а) $\sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{HO}\sim \rightarrow \sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{O}\sim + \text{H}_2\text{O}$
	б) $\sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{smallmatrix} + \text{HO}\sim \rightarrow \sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{O}\sim + \text{R}'\text{OH}$
	в) $\sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{HO}\sim \rightarrow \sim\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{O}\sim + \text{HCl}$
Простой полиэфир	а) $\sim\text{ROH} + \text{HO}-\text{R}'\sim \rightarrow \sim\text{R}-\text{O}-\text{R}'\sim + \text{H}_2\text{O}$
	б) $\sim\text{RONa} + \text{Cl}-\text{R}'\sim \rightarrow \sim\text{R}-\text{O}-\text{R}'\sim + \text{NaCl}$
Полиалкилирование	
Фенолоальдегидный полимер	$2\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rightarrow \sim\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\sim + \text{H}_2\text{O}$
Полиамидирование	
Полиамид	а) $\sim\text{NH}_2 + \text{HO}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{R}\sim \rightarrow \sim\text{NH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{R}\sim + \text{H}_2\text{O}$
	б) $\sim\text{NH}_2 + \text{Cl}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{R}\sim \rightarrow \sim\text{NH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{R}\sim + \text{HCl}$
Полиангидризация	
Полиангидрид	$\sim\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{HO}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \rightarrow \sim\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}-\text{O}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$
Полисульфидирование	
Полисульфид	$2\sim\text{RCl} + \text{Na}_2\text{S}_2 \rightarrow \sim\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}\sim + 2\text{NaCl}$

Тип полимера, получающегося при поликонденсации	Реакция получения полимера
Полисилоксан	Силоксанообразование
	$\sim \text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si} \sim \rightarrow \sim \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \sim + \text{H}_2\text{O}$
Полиуретан	Уретанообразование
	а) $\sim \text{NCO} + \text{HOR} \sim \rightarrow \sim \text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R} \sim$
	б) $\sim \text{NH}_2 + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OR} \sim \rightarrow \sim \text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OR} \sim + \text{HCl}$

отличается по строению от реакционного центра мономера. При поликонденсации возникающие *n*-меры, как и полимер, имеют те же реакционные центры, что и в мономерах. Чаще всего для проведения поликонденсации не применяют катализаторов, хотя известны и катализируемые реакции поликонденсации.

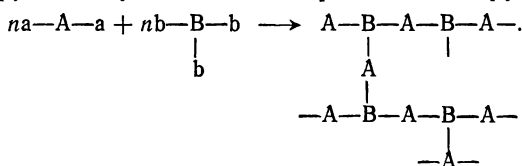
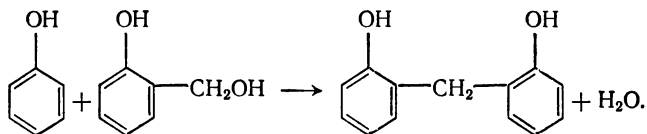
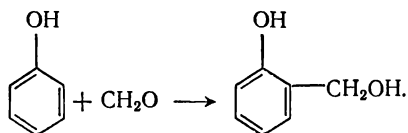
Если при поликонденсации применяют катализаторы, действие их состоит в активации функциональных групп мономеров. Например, роль кислот (кислоты Брэнстеда, Льюиса) при использовании их в синтезе полиэфиров состоит в протонизации дикарбоновой кислоты:



В зависимости от характера функциональных групп могут быть осуществлены различные типы химических реакций: полиэтерификация, полиамидирование, полисульфидирование, образование полиуретанов и др. (табл. 15).

В последние годы открыты и изучаются закономерности новых реакций поликонденсации: полициклизации, поликоординации, полирекомбинации, окислительной дегидрополиконденсации. В результате этих новых процессов открываются возможности синтеза полимеров, обладающих рядом ценных свойств, например, повышенной термостойкостью, электрической проводимостью, биологической активностью и др.

Во многих случаях исходные вещества, применяемые для поликонденсации, содержат активные функциональные группы до начала реакции, но иногда они возникают в ходе самого процесса. Например, при синтезе фенолоформальдегидных смол способные к взаимодействию метильные группы образуются при реакции фенола с формальдегидом:



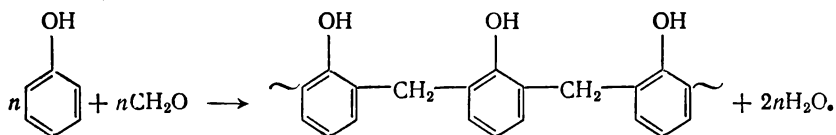
$$\bar{f}_{\text{отн}} = \bar{f}_{\text{эфф}} / \bar{f}_{\text{действ.}}$$

Очень часто при поликонденсации наряду с бифункциональными мономерами используют небольшие добавки [0,5—5,0 % (масс.)] три- и более функциональных мономеров (например, глицерина при полиэтерификации или трихлорпропана при поли-

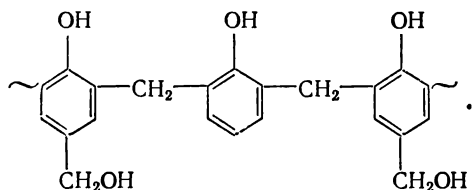
сульфидировании). В этом случае часть макромолекул оказывается разветвленными, что имеет решающее значение при формировании трехмерных сетчатых полимеров.

Трехмерная поликонденсация, как правило, происходит в две стадии. Вначале в мягких условиях образуется плавкий и растворимый полимер линейного строения. На второй стадии он превращается в структурированный нерастворимый и неплавкий полимер в результате реакций функциональных групп, находящихся в боковых ответвлениях полимерных цепей. Обычно эта стадия процесса осуществляется в более жестких условиях и не доходит до конца, что объясняется потерей подвижности функциональных групп на глубоких стадиях процесса из-за высокой вязкости системы или вследствие повышения жесткости полимерной сетки.

Иногда одни и те же исходные вещества в зависимости от соотношения образуют полимеры различной структуры. Так, если при получении фенолоформальдегидных смол молярное соотношение фенол : формальдегид = 1 : 1, то получается плавкая растворимая термопластичная смола (новолак):

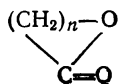


При избытке формальдегида на первой стадии образуется растворимый линейный полимер, содержащий свободные метильные группы (резольная смола):



Эти группы способны участвовать в реакции трехмерной поликонденсации, поэтому при нагревании резольной смолы вязкость ее постепенно возрастает, и полимер утрачивает растворимость (образуется резит). Такие смолы, при нагревании которых протекают необратимые реакции структурирования, называются термореактивными.

Ход реакции поликонденсации нередко осложняется образованием низкомолекулярных циклических продуктов. Большую роль играет циклизация в том случае, если при поликонденсации создается возможность образования пяти-, шести- и семичленных циклов, наиболее термодинамически выгодных и устойчивых. Например, при поликонденсации ω -оксикислот возможно образование циклов



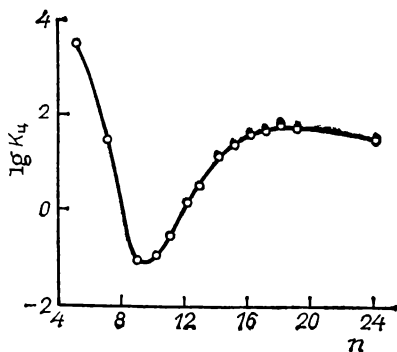
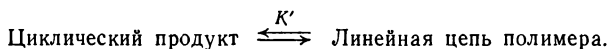


Рис. 56. Зависимость логарифма константы циклизации K_c от числа членов в цикле n при поликонденсации 6-оксикапрола.

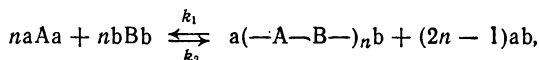
и константа циклизации (отношение количеств циклического и линейного продуктов конденсации) зависит от числа атомов в цикле (рис. 56).

В общем случае отношение линейных и циклических продуктов поликонденсации определяется константой равновесия реакции:



Как правило, при повышении температуры и снижении концентрации реагентов в системе равновесие смещается влево, в сторону образования циклических продуктов.

В зависимости от строения исходных реагентов и способа проведения поликонденсация может осуществляться как равновесный или неравновесный процесс. Если записать уравнение реакции поликонденсации в простейшем случае как



то для равновесных процессов константы k_1 и k_2 — величины одного порядка. Обычно для равновесной поликонденсации $K_p = k_1/k_2 < 10^3$; для неравновесной — $K_p \geq 10^3$.

Если равновесная поликонденсация осуществляется при высоких температурах, то неравновесная в большинстве случаев протекает в мягких условиях, а полимеры, образующиеся при этом, имеют более высокую степень полимеризации.

Зависимость степени полимеризации от температуры синтеза определяется изменением константы равновесия K_p , связанной с тепловым эффектом реакции Q соотношением:

$$\ln K_p = \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Так как тепловые эффекты реакции поликонденсации обычно невелики и составляют 34—42 кДж/моль, то температура реакции мало влияет на константу равновесия.

Для реакции поликонденсации характерно быстрое истощение исходных реагентов, поэтому основной реакцией роста цепей является взаимодействие друг с другом различных n -меров. При независимости активности реагирующих групп от длины цепи скорость реакции поликонденсации можно выразить через

скорость истощения функциональных групп какого-либо типа:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B].$$

где k — константа скорости реакции; $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагирующих групп в данный момент времени.

При эквимолекулярном соотношении реагирующих групп $[A] = [B]$ в любой момент времени

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{или} \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от A_0 до A и от нуля до данного времени t , получим:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad \text{или} \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt.$$

Найденное выражение позволяет установить зависимость средней степени полимеризации от времени. Степень полимеризации P в каждый момент времени равна отношению суммарного количества структурных звеньев к количеству образовавшихся макромолекул:

$$P = \frac{[A_0]/2 + [B_0]/2}{([A] + [B])/2} = \frac{[A_0]}{[A]}.$$

Подставив $1/[A] = 1/[A_0] + kt$, получим:

$$P = kt[A_0] + 1.$$

Выведенное уравнение указывает на линейное возрастание степени полимеризации со временем.

Молекулярная масса полимера непосредственно связана со степенью завершенности реакции (по количеству прореагировавших функциональных групп). При эквимолекулярном соотношении исходных соединений связывание половины функциональных групп (половина осталась) приводит к получению димера, участие в реакции половины оставшихся групп (не прореагировало 25 % исходных групп) — к образованию тетрамера и т. д. Следовательно, степень полимеризации обратно пропорциональна числу остающихся в системе функциональных групп (в долях от исходных):

$$P = 1/(1 - X),$$

где X — степень завершенности реакции, которую можно выразить следующим образом:

$$X = \frac{kt[A_0]}{1 + kt[A_0]}.$$

Теоретический расчет распределения полимерных цепей по молекулярным массам при поликонденсации основывается на предположении о равной реакционной способности активных центров. Если обозначить через α вероятность реакции роста цепи с участием данной функциональной группы, то вероятность

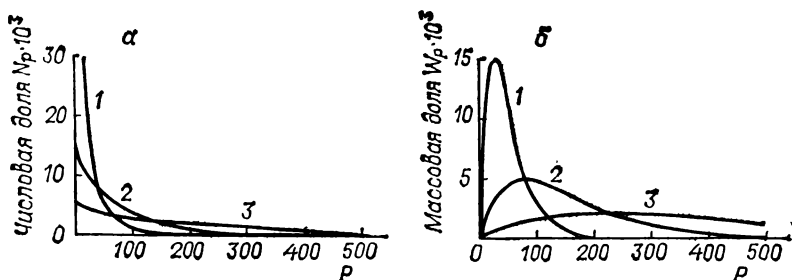


Рис. 57. Распределение макромолекул по числу (а) и по массе (б) при линейной поликонденсации.

Степень завершенности реакции X : 1 — 0,9600; 2 — 0,9875; 3 — 0,9950.

того, что она не прореагировала, а осталась концевой в макромолекуле будет $1 - \alpha$. При отсутствии побочных реакций вероятность образования макромолекулы со степенью полимеризации $P(\alpha'_p)$ будет равна:

$$\alpha'_p = \alpha^{P-1} (1 - \alpha).$$

Из кинетических закономерностей поликонденсации легко видеть, что вероятность реакции роста цепи совпадает со степенью завершенности реакции ($\alpha = X$). Тогда число макромолекул со степенью полимеризации $P(N_p)$ можно выразить через общее число молекул в системе N :

$$N_p = N \alpha'_p = N X^{P-1} (1 - X).$$

Если число молекул мономеров в исходный момент (общее число структурных элементов) равно N_0 , то число макромолекул в системе при степени завершенности X составляет:

$$N = N_0 (1 - X).$$

Тогда число макромолекул со степенью полимеризации P можно представить в виде:

$$N_p = N_0 X^{P-1} (1 - X)^2.$$

Массовую долю молекул со степенью полимеризации P легко рассчитать из соотношения:

$$W_p = P N_p / N_0 = P X^{P-1} (1 - X)^2 = X^{P-1} (1 - X).$$

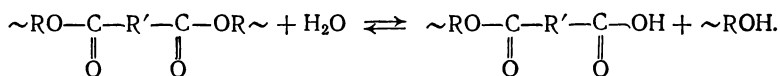
Эти выражения для N_p и W_p характеризуют среднечисловое и среднемассовое распределения полимера в зависимости от степени завершенности реакции. Такие функции распределения (наиболее вероятные, или распределения Флори) для линейной поликонденсации приведены на рис. 57.

5.1. РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

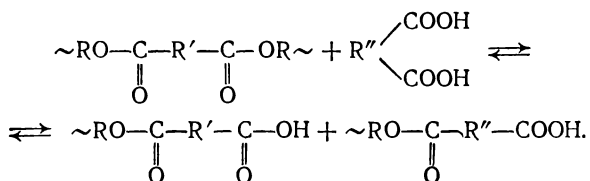
Отличительная особенность равновесной поликонденсации — это обратимый характер протекающих реакций, т. е. наряду с увеличением длины макромолекул возможны и *деструктивные реак-*

ции. При этом процесс поликонденсации складывается из элементарных обратимых реакций обмена, образующийся низкомолекулярный продукт действует как деструктурирующий агент. Его роль могут выполнять также низкомолекулярные соединения, имеющие одинаковую природу с одним из исходных мономеров, либо мономер, присутствующий в избытке. Ниже приведены некоторые примеры деструктивных процессов, протекающих при синтезе полиэфиров.

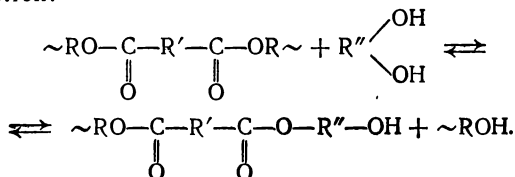
1. *Гидролиз*, т. е. разрушение макромолекул полимера под действием воды; например, при гидролизе полиэфира протекает реакция:



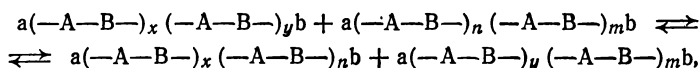
2. *Ацидолиз*, протекающий под действием карбоновых кислот:



3. *Алкоголиз* — деструкция полиэфиров под действием спиртов или гликолей:



По мере превращения исходных реагирующих веществ возрастает концентрация эфирных связей. Поэтому преобладающими становятся обменные реакции, называемые реакциями межцепного обмена (*эфиролиза*):



где $x + y > n + m$; $x + n \approx y + m$.

Молекулы полимера не в одинаковой степени подвержены реакциям деструкции, с повышением молекулярной массы возрастает их склонность к различным деструктивным реакциям. Поэтому в силу обратимых деструктивных и обменных реакций равновесная поликонденсация приводит к образованию полимеров с наиболее вероятным молекулярно-массовым распределением, для которых коэффициент полидисперсности $M_w/M_n \approx 2$.

Теоретически рост макромолекул мог бы протекать до полного превращения всех функциональных групп с образованием

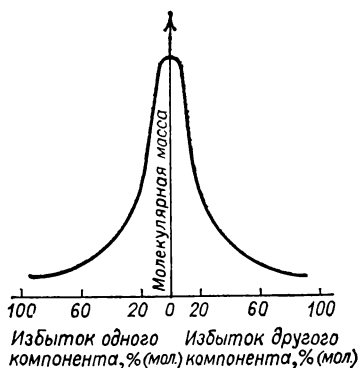


Рис. 58. Зависимость молекулярной массы поликонденсационного полимера от соотношения реагирующих веществ.

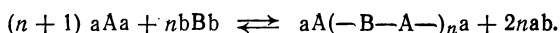
полимера очень высокой степени полимеризации. На практике чаще всего процесс останавливается раньше и образуются полимеры, молекулярная масса которых редко превышает 30 000.

Прекращение роста цепей может происходить как с сохранением на концах макромолекул активных функциональных групп, так и с их химической дезактивацией. Основные причины, вызывающие остановку роста цепей:

- 1) значительное повышение вязкости, препятствующее сближению функциональных групп растущих макромолекул;
- 2) установление равновесия с низкомолекулярным продуктом;
- 3) неэквивалентное соотношение исходных функциональных групп.

При проведении равновесной поликонденсации накопление в системе низкомолекулярного продукта препятствует образованию высокомолекулярного полимера. Поэтому стремятся удалять образующийся низкомолекулярный продукт.

Соотношение исходных функциональных групп определяет предельный размер макромолекулы, способной образоваться в данных условиях. Если один из реагентов используется в избытке, реакцию поликонденсации можно представить следующим образом:



Степень полимеризации образовавшегося полимера равна сумме звеньев всех типов в макромолекуле:

$$P = 2n + 1.$$

Отношение молярных количеств реагирующих групп принято называть *коэффициентом эквивалентности*:

$$\Theta = n/(n + 1), \text{ откуда } n = \Theta/(1 - \Theta).$$

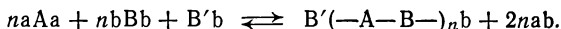
Следовательно, между предельно достижимой степенью полимеризации и коэффициентом эквивалентности существует зависимость:

$$P = (1 + \Theta)/(1 - \Theta).$$

Таким образом, при увеличении избытка любого из реагентов наблюдается снижение степени полимеризации (рис. 58).

В ряде случаев первоначально взятое соотношение функциональных групп нарушается в ходе реакции поликонденсации. Например, если один из мономеров обладает заметной летучестью, возможен унос его из реакционной среды вместе с низкомолекулярным продуктом реакции.

Присутствие в системе монофункциональных соединений приводит к заметному снижению молекулярной массы образующегося полимера, так как даже при эквимолекулярном соотношении реагирующих бифункциональных соединений на концах полимерной цепи образуются неактивные группы:



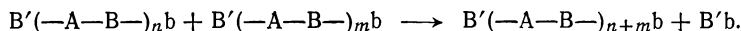
Обозначив через r отношение концентрации монофункционального соединения к концентрации бифункционального реагента, получим:

$$r = 1/n \quad \text{или} \quad n = 1/r.$$

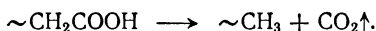
Так как $P = 2n + 1$, степень полимеризации снижается с увеличением количества монофункционального соединения:

$$P = 2/r + 1.$$

При повышении температуры или создании более глубокого вакуума в системе равновесие может быть сдвинуто в сторону образования более высокомолекулярного полимера за счет удаления из зоны реакции некоторого количества монофункционального соединения в результате обменных реакций:

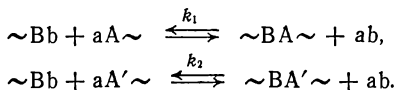


Важной причиной обрыва цепи при поликонденсации является химическая деструкция функциональных групп с превращением их в неактивные, не способные к дальнейшим реакциям группы. Например, карбоксильные группы при повышенных температурах, часто применяемых при процессах поликонденсации, могут декарбоксилироваться:



Температура деструкции карбоксильных групп зависит от природы дикарбоновой кислоты и других компонентов, присутствующих в системе. Так, если адипиновая кислота при температуре ниже $240^\circ C$ практически не разлагается, то при нагревании ее с этиленгликолем выделение углекислого газа наблюдается уже при $150^\circ C$.

Реакции совместной поликонденсации, в которых принимают участие более одного исходного вещества с функциональными группами данного типа, встречаются сравнительно редко. При сополиконденсации возможно протекание двух типов реакций роста цепи:



Дифференциальный состав сополимера выразится соотношением:

$$\frac{d[A]}{d[A']} = \frac{k_1 [A] [B]}{k_2 [A'] [B]} = \alpha \frac{[A]}{[A']}.$$

где α — относительная активность соединений A и A' в реакции с компонентом B .

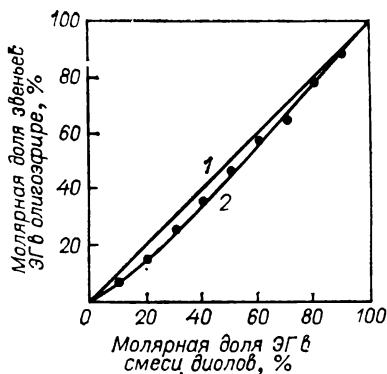


Рис. 59. Зависимость состава олигоэфира на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля (ЭГ) и диэтиленгликоля от соотношения диолов:

1 — без учета летучести; 2 — с учетом летучести (кривая — расчет, точки — эксперимент).

Следовательно, состав сополимера будет равен составу смеси соединений А и А' только при $\alpha = 1$. В остальных случаях образуется сополимер, содержащий большее число звеньев более активного компонента. Однако это справедливо лишь на начальных стадиях процесса, при высоких степенях завершен-

ности реакций все сильнее начинают сказываться обратные и всевозможные обменные реакции, в силу чего полученный высокомолекулярный полимер всегда по составу должен отвечать исходному соотношению компонентов А и А' (конечно, если в ходе поликонденсации это соотношение не меняется). Например, при синтезе гетероцепных сложных полиэфиров используют наряду с дикарбоновой кислотой смесь гликолей различной молекулярной массы (этилен- и диэтиленгликоля; бутилен- и диэтиленгликоля и т. д.). Состав получаемого полиэфира зависит при этом от относительной летучести диолов. На рис. 59 показано, что при синтезе полиэфиров из адипиновой кислоты и смесей этилен- и диэтиленгликоля содержание этиленгликолевых звеньев ниже, чем теоретически найденное без учета различной летучести диолов.

Равновесные реакции поликонденсации могут осуществляться различными способами, среди которых основными являются процессы в расплаве и в растворе.

При проведении *поликонденсации в расплаве* можно использовать лишь такие исходные вещества, температура плавления которых ниже температуры их разложения. Этим методом может быть получен полимер, который длительное время может находиться в расплавленном виде без заметной термической деструкции. Процесс поликонденсации обычно проводится в две стадии: вначале смесь реагентов расплавляется и нагревается при перемешивании в токе инертного газа, при этом отгоняется основная масса низкомолекулярного продукта, затем процесс продолжается при перемешивании в вакууме с целью более полного удаления низкомолекулярного продукта из зоны реакции и повышения молекулярной массы полимера.

Процессы поликонденсации в расплаве имеют свои достоинства: сравнительная простота технологической схемы, высокое качество и чистота получаемого полимера, отсутствие различных дополнительных операций по выделению полимера. Однако этот наиболее широко распространенный в промышленности метод не лишен и ряда недостатков: высокая температура (200—300 °С), необходимость проведения реакции в инертной среде и приме-

ния вакуума на заключительных этапах, сравнительно большая длительность процесса.

Поликонденсация в растворе проводится обычно при температуре кипения растворителя, не растворяющего низкомолекулярный продукт реакции, который удаляется с парами растворителя (часто в виде азеотропной смеси). При поликонденсации в подходящем растворителе повышается скорость процесса, улучшаются условия теплообмена, раствор полимера оказывается гомогенным. Главными достоинствами этого метода являются возможность получения полимеров с высокой молекулярной массой и высокой температурой плавления, возможность использования менее термостабильных исходных веществ вследствие более мягких условий реакции. К недостаткам процессов поликонденсации в растворе можно отнести: необходимость тщательной очистки растворителя от примесей во избежание побочных реакций, трудность выделения полученного полимера из раствора и удаления из него остатков растворителя.

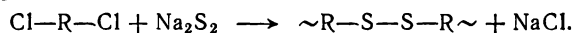
В производстве синтетических каучуков равновесная поликонденсация используется довольно редко. Единственным промышленным процессом является получение сложных эфиров адипиновой кислоты и алифатических гликолей, которые служат исходными дигидроксилосодержащими соединениями при получении уретановых эластомеров.

5.2. НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Отличительной особенностью неравновесной поликонденсации является необратимость реакции получения полимера. Отсутствие обменных деструктивных реакций может объясняться двумя причинами:

1) процесс проводится при таких низких температурах, когда обменные реакции невозможны, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы образовать полимер;

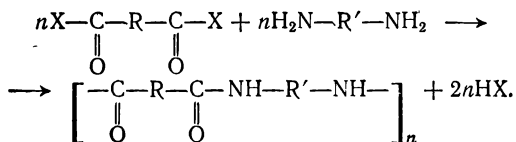
2) в процессе образуются полимеры такой структуры, что деструктивные реакции в принципе невозможны; примером может служить синтез полисульфидных каучуков из дихлорпроизводных и полисульфидов металлов:



Образующийся в процессе полимер не может быть разрушен хлоридом натрия. К числу необратимых процессов относятся также синтез фенолоформальдегидных смол, полисилоксанов, окислительная дегидрополиконденсация, полирекомбинация и др.

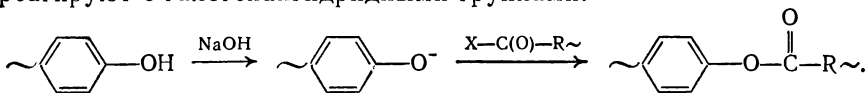
Процессы неравновесной поликонденсации могут осуществляться в расплаве и в растворе, но особый интерес представляют низкотемпературные процессы в гетерогенных системах. Условия проведения этих процессов и природа используемых исходных веществ выбираются таким образом, чтобы исключить протекание деструктивных реакций и благоприятствовать синтезу полимера с высокой молекулярной массой.

Типичными примерами низкотемпературных реакций неравновесной поликонденсации являются получение полиамидов и полиэфиров из дигалогенангидридов дикарбоновых кислот и диаминов или дифенолов:



Для связывания выделяющегося при реакции галогеноводорода используют главным образом неорганические основания (NaOH, KOH, K₂CO₃ и т. п.).

При получении полиэфиров фенольные группы под действием щелочи сначала превращаются в фенокислые ионы, которые реагируют с галогенангидридными группами:



Одним из вариантов проведения неравновесной поликонденсации является использование растворов реагентов в несмешивающихся жидкостях (например, диамина или дифенола в воде, дигалогенангидрида в углеводороде). При диспергировании одного раствора в другом реагенты диффундируют на границу раздела фаз, где и происходит их взаимодействие (*межфазная поликонденсация*).

Основное отличие межфазных процессов поликонденсации от других состоит в том, что концентрация реагирующих групп в зоне реакции определяется только скоростями диффузии реагентов, в результате чего количества смешиваемых растворов (а следовательно, и соотношение реагирующих веществ) не влияет на молекулярную массу полимера (рис. 60). Поскольку с понижением концентрации растворов скорость диффузии возрастает, полимеры с высокой молекулярной массой образуются только при использовании достаточно разбавленных растворов. Повышение интенсивности перемешивания, приводящее к увеличению поверхности соприкосновения фаз, способствует более быстрому протеканию процесса и образованию более высокомолекулярного полимера.

Природа органического растворителя влияет на скорость протекающих реакций, распределение реагентов между фазами, растворимость и проницаемость образующегося полимера и т. д., что в конечном итоге сказывается на молекулярной массе и выходе полимера. Для получения полимера с более высокой молекулярной массой растворитель должен вызывать набухание полимера, а не растворять его. В большинстве случаев растворители подбираются опытным путем. Так, для синтеза полиамидов с успехом могут быть применены бензол, толуол, метилхлорид, тетрахло-

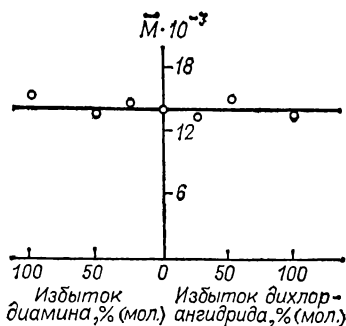


Рис. 60. Влияние соотношения мономеров на молекулярную массу полигексаметиленадипида при межфазной поликонденсации.

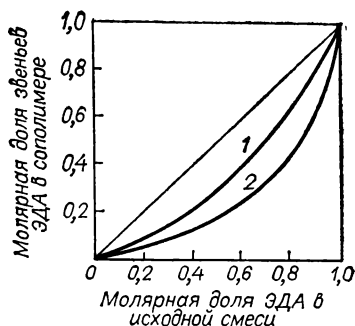


Рис. 61. Зависимость состава сополимера от соотношения диаминов при сополиконденсации дихлорангидрида адипиновой кислоты со смесями этилендиамин (ЭДА) с гексаметилендиамином (1) или с *m*-фенилендиамином (2).

рид углерода; при получении полиэфиров наиболее высокие степени полимеризации достигаются с использованием *n*-ксилола.

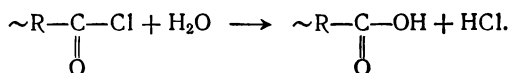
При проведении межфазной сополиконденсации состав сополимера отличается от состава исходной смеси мономеров главным образом в результате различия в скоростях диффузии. Например, при взаимодействии дихлорангидрида адипиновой кислоты со смесью диаминов сополимер оказывается обогащен звеньями диамин, лучше растворимого в органической фазе (рис. 61).

Отсутствие обменных реакций при неравновесной поликонденсации приводит к тому, что в большинстве случаев полимеры, полученные этим методом, имеют широкое ММР.

Обрыв цепи при неравновесной поликонденсации обуславливается потерей активности функциональных групп, что объясняется различными причинами.

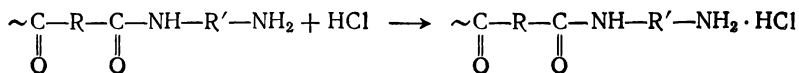
1. Взаимодействие концевой группы растущей цепи с монофункциональным соединением или примесями.

2. Гидролиз хлорангидридных групп исходного дихлорангидрида или растущих цепей:

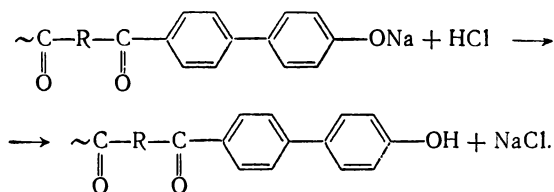


Протекание этих реакций является основной причиной остановки роста цепи при межфазной поликонденсации. Поэтому желательно применять дихлорангидриды, наиболее устойчивые к гидролизу.

3. Деактивация концевых аминогрупп вследствие образования соли



или превращения фенолятов в фенолы:



Поскольку при недостатке акцептора хлороводорода происходит дезактивация групп основного характера, а при его избытке ускоряются реакции гидролиза хлорангидридных групп, молекулярная масса получаемого полимера существенно зависит от количества щелочи (рис. 62).

Повышение температуры межфазной поликонденсации в системе жидкость — жидкость приводит к общему ускорению процесса и снижению молекулярной массы полимера, так как реакции гидролиза хлорангидридных групп ускоряются сильнее основной реакции.

При использовании достаточно летучих дигалогенангидридов (дихлорангидрид угольной кислоты — фосген COCl_2 , дихлор- и дифторагидриды щавелевой кислоты, фторированных дикарбоновых кислот) поликонденсация может осуществляться на границе раздела фаз жидкость — газ. При этом удается получить полимеры с более высоким выходом и большей молекулярной массой, чем при поликонденсации тех же веществ на границе раздела фаз жидкость — жидкость. По-видимому, это объясняется меньшей гидролизующестью газообразного дигалогенангидрида.

По кинетическим закономерностям этот метод поликонденсации близок к межфазной конденсации на границе раздела жидкость — жидкость, поскольку в обоих случаях конденсация реагирующих веществ в зоне реакции определяется скоростью диффузии реагентов к поверхности соприкосновения фаз.

Характерной особенностью поликонденсации на границе раздела фаз жидкость — газ является увеличение выхода полимера и степени полимеризации с повышением температуры реакции. Это объясняется уменьшением растворимости газов в жидкой фазе и вероятности реакции гидролиза хлорангидрида.

Реакция дигалогенангидрида с диаминном или дифенолом может быть осуществлена также в эмульсии. При этом оба реагирующих вещества находятся в одной фазе (органической), которая диспергирована

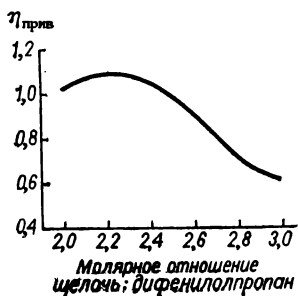


Рис. 62. Влияние количества едкого натра на приведенную вязкость полимера изопталевого кислоты и дифенилолпропана, полученного при межфазной поликонденсации.

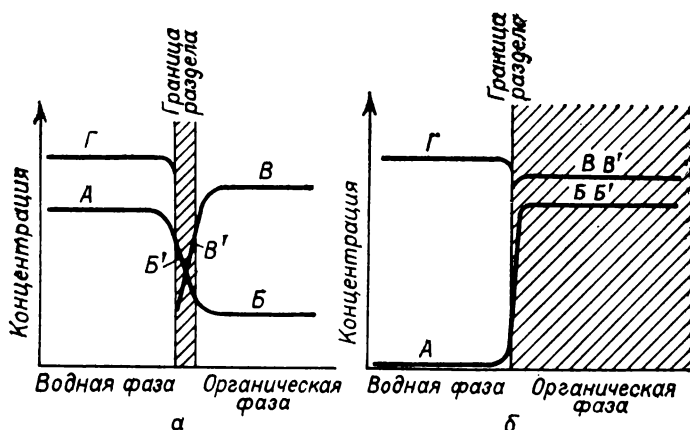


Рис. 63. Распределение реагентов между фазами перед началом межфазной (а) и эмульсионной (б) поликонденсации (зона реакции заштрихована):

А — концентрация диамина в водной фазе; В — концентрация диамина в органической фазе; В — концентрация хлорангидрида в органической фазе; Г — концентрация соды в водной фазе; В' и В' — концентрации соответствующих реагентов в зоне реакции.

в водном растворе акцептора хлороводорода (чаще всего Na_2CO_3 , K_2CO_3 и т. п.).

Основным условием проведения эмульсионной поликонденсации является достаточно высокий коэффициент распределения диамина или дифенола между органической и водной фазами, т. е.

$$C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}} \gg 1,$$

где $C_{\text{орг}}$ — концентрация диамина или дифенола в органической фазе; $C_{\text{вод}}$ — концентрация диамина или дифенола в водной фазе.

В противном случае процесс протекает не только в каплях органической фазы, но и на поверхности соприкосновения фаз.

Характерна взаимосвязь природы растворителя, акцептора хлороводорода и соотношения водной и органической фаз. При использовании растворителей, не смешивающихся с водой, трудно добиться перехода основной массы водорастворимого компонента реакции (диамина или дифенола) в органическую фазу. Поэтому наиболее целесообразно применять растворители, частично смешивающиеся с водой. При наличии в водной фазе неорганических солей (Na_2CO_3 , а затем NaCl) растворимость органических веществ в воде понижается, и они образуют отдельную органическую фазу. Например, при использовании таких растворителей, как тетрагидрофуран, пропиленоксид, в органическую фазу переходит 95—96 % диамина. При этом чем выше концентрация акцептора хлороводорода в водной фазе, тем полнее переходит водорастворимый компонент в органическую фазу. Следовательно, акцептор необходим не только для связывания хлороводорода, но и в качестве агента, обеспечивающего создание двухфазной эмульсионной системы.

К преимуществам эмульсионной поликонденсации относятся резкое разграничение реакционного объема на зону реакции и зону нейтрализации, снижающее вероятность омыления хлорангидридных групп мономера или растущей цепи, а также сохранение в течение всего процесса в зоне реакции более стационарных условий, чем при осуществлении реакции на границе раздела фаз.

Сравнивая различные способы проведения реакций неравновесной поликонденсации, можно сделать вывод, что в принципе возможно два различных механизма процесса, как это показано на рис. 63 для случая получения полиамидов.

Если межфазная поликонденсация протекает в тонком слое на границе органической и водной фаз и соотношение компонентов в зоне реакции обусловлено скоростью их диффузии в пограничный слой, то при эмульсионной поликонденсации реакция образования полимера протекает во всем объеме органической фазы, и соотношение реагирующих веществ зависит от исходной концентрации.

В отношении локализации зоны образования полимера в реакционном объеме различные способы проведения поликонденсации можно расположить в следующий ряд:

На границе раздела газ — жидкость →
→ На границе раздела жидкость — жидкость →
→ В эмульсии → В растворе.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Первые важные в практическом отношении реакции полимеров привели Браконно в 1833 г. к получению нитрата целлюлозы путем нитрования природного высокомолекулярного соединения — целлюлозы. С тех пор химические превращения полимеров — это единственный путь синтеза полимеров, которые невозможно получить традиционными методами полимеризации или поликонденсации.

Реакции макромолекул лежат в основе многочисленных способов *модификации* синтетических полимеров, и именно это направление признано генеральным в технологии полимеров. Так, в нашей стране до 2000 г. считается нецелесообразным создание каких-либо новых технологических процессов синтеза каучуков, все задачи существенного улучшения их качественных показателей планируется решать только путем модификации известных в настоящее время полимеров.

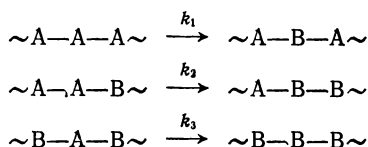
В основе большинства процессов переработки полимеров лежат реакции макромолекул, они используются при направленной

деструкции цепей с целью получения олигомеров, в процессах вулканизации каучуков и олигомеров различного строения, они сопровождают процессы старения и деструкции полимеров при хранении, переработке и эксплуатации.

Между химическими реакциями низко- и высокомолекулярных соединений нет принципиальных различий, но в превращениях полимеров имеется определенное своеобразие, связанное с размерами макромолекул и их конформациями. До последнего времени предполагалось, что реакционная способность отдельных химических групп мало зависит от того, присоединены они к полимерной цепи или к низкомолекулярной частице. В действительности в большинстве случаев проявляются особенности реакционной способности макромолекул, связанные с конфигурационными, конформационными, надмолекулярными структурными характеристиками, отличающими их от малых молекул. Причины изменения реакционной способности функциональных групп в полимерных цепях можно разделить на несколько типов.

1. Эффект цепи, выражающийся в уменьшении или увеличении реакционной способности полимерного звена по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Например, реакционные способности двойных связей в 1,4-полиизопрене и низкомолекулярном аналоге его звена — изопентене $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$ неодинаковы. В полимере наблюдается заметная делокализация π -электронов, и активность двойной связи по отношению к электрофильным реагентам падает.

2. Конфигурационные эффекты, связанные с влиянием соседних групп одинаковой или различной пространственной и химической природы. Допустим, что в результате полимераналогичного превращения звенья типа А превращаются в звенья типа В. Если учитывать влияние только соседних звеньев, то в системе могут протекать три реакции, отличающиеся по скорости:



При отсутствии влияния соседних звеньев на активность реагирующей группы все константы скоростей равны, и степень превращения линейно возрастает со временем. Если $k_3 > k_2 > k_1$, реакция идет с самоускорением, на любой промежуточной стадии продукт представляет собой блоксополимер из блоков А и В, и реакция легко достигает 100 %-ной степени превращения. В противоположном случае (самоингибирование) $k_3 < k_2 < k_1$, и реакция никогда не доходит до высоких степеней превращения.

3. Конформационные эффекты, обусловленные изменением формы макромолекул в растворе в различных растворителях или в ходе реакции. В результате реакционноспособные группы,

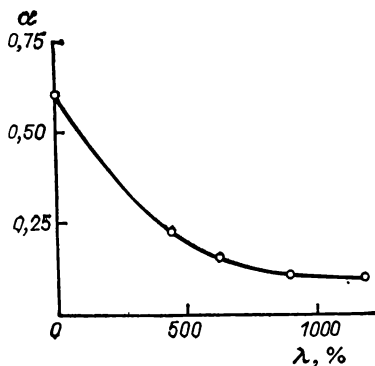


Рис. 64. Зависимость выхода гидропероксида α на 1 моль поглощенного кислорода от степени вытяжки λ при окислении полипропилена.

присоединенные к цепи, могут оказаться на различном расстоянии друг от друга, что повлияет на их взаимодействие и химическую активность. При замене плохого растворителя хорошим происходит увеличение размеров макромолекулы-клубка, и реакция идет эффективнее. Важно, чтобы растворитель был хорошим не только для исходного, но и для конечного полимера,

в противном случае по мере увеличения степени превращения макромолекулы-клубки будут сжиматься, скорость реакции падать, и 100 %-ной степени превращения достичь не удастся. Изменение конформационной активности отмечается Эмануэлем при изучении ориентационной вытяжки полимера на степень его окисления. С увеличением степени вытяжки полимера до определенного предела возрастает роль реакций безрадикального разрушения полимерных гидропероксидов, при этом количество гидропероксида в системе снижается (рис. 64).

4. Влияние характера надмолекулярной организации полимерного вещества. Даже в разбавленных растворах полимеры имеют тенденцию к структурообразованию, и агрегация макромолекул может привести к различию в составе полученных продуктов реакции. Например, при хлорировании полиэтилена в растворе (концентрация 0,1 %) при 115°C заметная ассоциация макромолекул приводит к одновременному образованию двух типов продуктов реакции: сильнохлорированных (15—30 % хлора), полученных из макромолекул с поверхности ассоциатов, и слабохлорированных (3—8 % хлора), полученных из внутренних макромолекул ассоциатов. При 130°C ассоциаты распадаются, и в продукте реакции хлор равномерно распределяется между макромолекулами. Надмолекулярная организация оказывает еще большее влияние на процессы, проводимые в массе полимера. Например, реакции в ориентированных или деформированных полимерах протекают совершенно иначе, чем в изотропных.

Характеризуя в целом проблемы кинетики реакций полимеров, Эмануэль с сотрудниками формулируют следующие их особенности:

1) усложнение кинетических закономерностей, примером этому является ступенчатая кинетика — замедление скорости реакции задолго до расходования реагентов («кинетические остановки»);

2) в большинстве случаев определяемые аррениусовские параметры констант скоростей бимолекулярных реакций сильно завышены;

3) абсолютные значения констант скорости реакций в большинстве случаев ниже констант скорости аналогичных реакций в газовой и жидкой фазах;

4) кинетика реакций в твердых полимерах связана с кинетикой молекулярных движений.

Для химических превращений высокомолекулярных соединений различают два типа реакций.

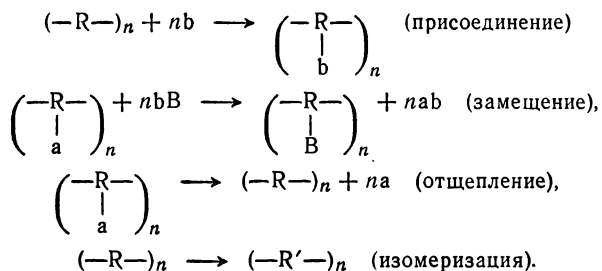
1. Реакции звеньев полимерной цепи, в которых каждое звено макромолекулы выступает как самостоятельная реакционноспособная группа. При таких превращениях меняется химическая природа звеньев без заметного изменения степени полимеризации макромолекулы. Такие химические превращения называются *полимераналогичными*, а получаемые при этом полимеры — *полимераналогами*.

2. Реакции, в которых вся макромолекула выступает как единая реагирующая группа. Такие превращения не связаны с существенным изменением химического состава полимера, но всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда к превращению линейного полимера в разветвленный или сетчатый. Этот тип химических превращений полимеров называется *макромолекулярными реакциями*.

6.1. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Некоторые ценные по свойствам высокомолекулярные соединения не могут быть получены непосредственно из мономеров при помощи реакций полимеризации или поликонденсации. Например, такой ценный полимер, как поливиниловый спирт, невозможно синтезировать полимеризацией винилового спирта, поскольку последний в природе не существует (при попытках его получения виниловый спирт сразу изомеризуется в уксусный альдегид).

В зависимости от типа протекающей реакции различные полимераналогичные превращения можно представить следующими схемами:

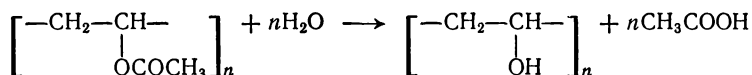


Химические превращения полимеров целесообразно проводить в растворах, при этом с понижением концентрации раствора полимера облегчается контакт реагентов, что способствует более полному превращению полимера. В отдельных случаях реакции

могут проводиться в набухших полимерах (если растворение невозможно); естественно, при этом возможность контакта реагирующих групп определяется диффузией низкомолекулярного реагента, и такие реакции обычно протекают с заметно меньшей скоростью, чем в растворе.

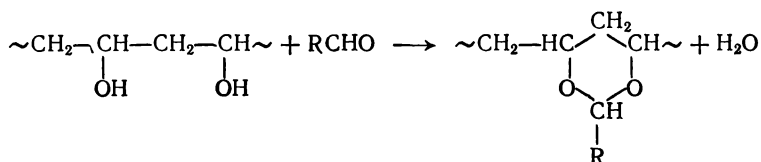
Химические превращения звеньев полимерной цепи могут сопровождаться различными побочными реакциями, например деструкцией макромолекул или их сшиванием друг с другом, поэтому для сохранения степени полимеризации исходного полимера процесс необходимо проводить в инертной среде и при возможно более низкой температуре.

Отличительной чертой химических реакций в полимерных цепях является невозможность разделения начальных, конечных и побочных продуктов реакции. Достичь 100 %-ной степени превращения удастся лишь в исключительных случаях, поэтому модифицированные полимеры практически всегда представляют собой сополимеры. Если процесс протекает без заметного самоускорения, химические реакции в цепях полимеров носят статистический характер и распределение прореагировавших и исходных звеньев по макромолекулам оказывается случайным при любой степени превращения. Например, при получении поливинилового спирта из поливинилацетата



товарный продукт обычно содержит 1,5—2 % (мол.) винилацетатных звеньев, и его фракционирование приводит к выделению фракций с различным содержанием сложноэфирных групп.

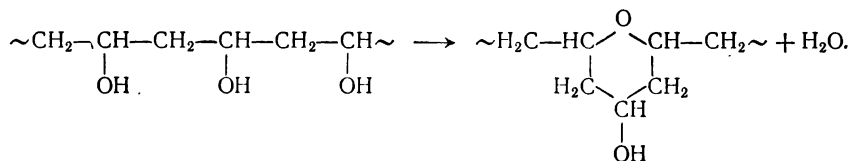
В рассмотренной реакции, как и в большинстве полимераналогичных превращений, каждое звено полимерной цепи выступает как самостоятельная реагирующая единица. В то же время иногда как одна молекула реагирует пара соседних звеньев, что наблюдается, например, при взаимодействии поливинилового спирта с альдегидами:



В таких реакциях в принципе невозможно достичь 100 %-ной степени превращения, так как при протекании реакции по закону случая неизбежно часть гидроксильных групп останется одиночными, изолированными, и такая реакция для них становится невозможной. Расчет показывает, что для цепей, построенных точ-

но по типу голова к хвосту, количество таких групп составляет около 13,5 %.

Реже встречаются реакции, в которых как одна реагирующая единица выступает группа из трех соседних звеньев, как, например, при дегидратации поливинилового спирта:



Для таких систем предельно достижимая степень превращения еще ниже, так как оказываются неспособными к реакциям не только одиночные функциональные группы, но даже пары звеньев.

Очень часто реакции полимераналогичных превращений используются для модификации полимеров. Под *модификацией полимеров* понимают любое изменение физической структуры или химического строения, позволяющее направленно влиять на комплекс свойств материала.

Химическая модификация эластомеров включает в себя самые различные приемы — это и реакции полимераналогичных превращений при взаимодействии макромолекул с низкомолекулярными модификаторами, не способными к самостоятельным процессам полимеризации или поликонденсации; с мономерами по типу образования привитых сополимеров; с олигомерами или высокополимерами с образованием блочных продуктов. Особенностью реакций химической модификации полимеров является, как правило, невысокая степень превращения исходных макромолекул. В большинстве случаев даже небольшое изменение химического строения полимера приводит к заметному изменению гибкости цепей и технических свойств материала.

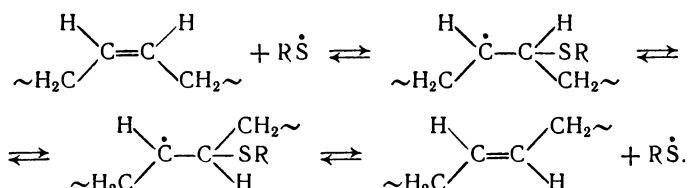
Химическую модификацию каучуков можно проводить как на стадиях их синтеза и выделения, так и при переработке. Реакции превращения полимера могут осуществляться как в массе при повышенных температурах, так и с использованием растворов каучуков и латексов.

Часто наблюдается нестабильность свойств каучука при его хранении или изменении условий переработки или эксплуатации изделий. Это может быть связано с каталитическим воздействием остатков катализаторов, эмульгаторов, инициаторов, а также компонентов вулканизирующей группы, вызывающих изменение химического строения полимерной цепи. Например, при хранении и переработке ненасыщенных каучуков в них могут протекать процессы *цис-транс*-изомеризации, циклизации, сопровождающиеся отщеплением циклических фрагментов или проходящие без изменения молекулярной массы. Во многих случаях возможны

одновременно все эти реакции, катализируемые при наличии в системе источника свободных радикалов, катионных катализаторов, соединений переходных металлов.

Реакции изомеризации не приводят к изменению химического состава полимера, но вследствие миграции двойной связи или *цис-транс*-изомеризации наблюдается заметное изменение свойств полимера. Например, в результате *цис-транс*-изомеризации гуттаперча (1,4-*транс*-полиизопрен) утрачивает кристалличность и из рогоподобного при комнатной температуре продукта превращается в эластичный полимер; 1,4-*цис*-полиизопрен и 1,4-*цис*-полибутадиен при частичной изомеризации кристаллизуются в 800—1000 раз медленнее, чем исходные полимеры.

цис-транс-Изомеризация является равновесным процессом, причем соотношение *цис*- и *транс*-звеньев зависит от природы полимера, типа инициатора. Под влиянием TiCl_4 , FeCl_3 , VCl_4 , AlRCl_2 , AlR_2Cl , HCl процессы изомеризации протекают по ионному механизму; *цис-транс*-изомеризация под влиянием тиосоединений, облучений, инициаторов радикального типа может быть описана следующей схемой:

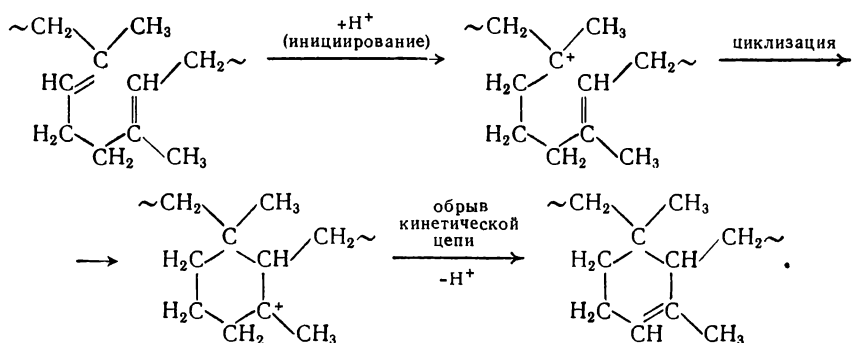


Реакции *цис-транс*-изомеризации могут протекать и при вулканизации каучуков, причем они наиболее характерны для полибутадиена, полиизопрен при серной вулканизации не изомеризуется. Существенное влияние на эффективность *цис-транс*-изомеризации оказывает концентрация катализатора. Например, при выдерживании 1,4-*цис*-полиизопрена в течение 2 ч при 60°C в растворе бензола наблюдается снижение содержания 1,4-*цис*-звеньев до 80 и 64 % при концентрациях TiCl_4 $0,16 \cdot 10^{-2}$ и $0,42 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Отсюда становится понятным, насколько важно отсутствие в каучуках, получаемых на катализаторах Циглера—Натта, остатков катализатора.

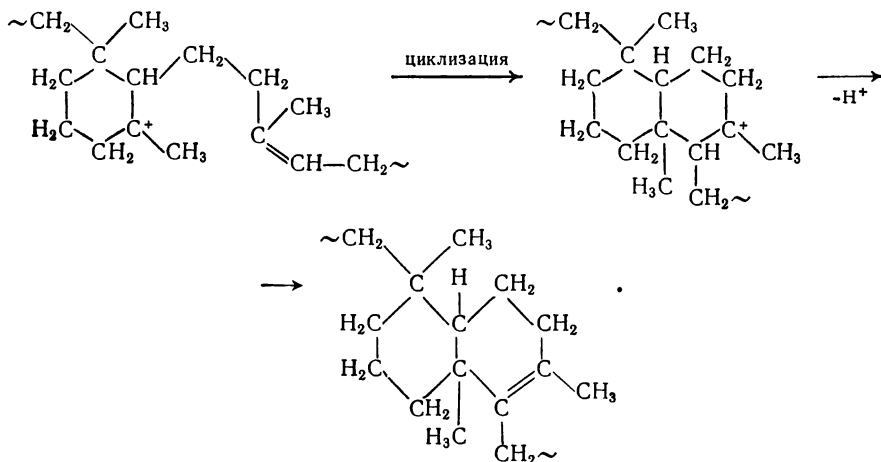
В процессах разрушения каталитического комплекса возможно образование HCl , под его воздействием при температуре 30°C соответственно через 5 и 16 ч выдержки в 1,4-*цис*-полиизопрене наблюдается появление 24 и 52 % 1,4-*транс*-звеньев.

Под влиянием катионных катализаторов ненасыщенные полимеры могут частично утрачивать непредельность вследствие *реакций циклизации*. На начальных стадиях процесса образуются преимущественно моноциклические структуры, постепенно переходящие в би- и полициклические. Это можно объяснить тем, что

после первого акта циклизации может происходить обрыв кинетической цепи вследствие отщепления протона:



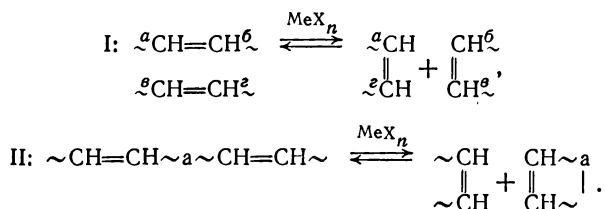
Двойная связь образовавшегося цикла может участвовать в реакции иницирования так же, как двойная связь линейной цепи, и в результате взаимодействия такого катиона со следующим звеном цепи образуется бициклическая структура, также способная отщеплять протон:



В результате такого поэтапного протекания процесса среднее число циклов в одной полициклической структуре редко оказывается больше двух. Циклокаучук имеет ненасыщенность около 17—20 % от первоначальной и представляет собой смолообразный термопластичный полимер, растворимый в обычных растворителях. Циклокаучук находит применение для получения клеев и типографских красок.

В присутствии соединений переходных металлов в ненасыщенных полимерах могут происходить реакции межмолекулярного

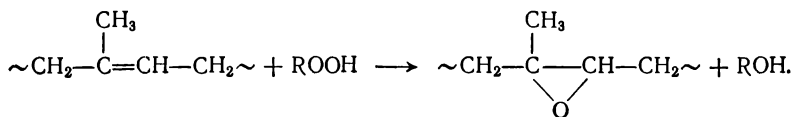
диспропорционирования (I) или внутримолекулярной циклизации (II):



Оба этих процесса приводят к изменению ММР полимера, при этом реакции внутримолекулярной циклизации являются причиной образования низкомолекулярных циклических n -меров диенов, придающих полимеру неприятный запах, ухудшающих комплекс свойств вулканизатов и вызывающих возгорания при сушке полимера.

Для повышения когезионной прочности, клейкости и стабильности при переработке сырых резиновых смесей в последние годы проводят модификацию ненасыщенных каучуков общего назначения. Рассмотрим некоторые из этих реакций.

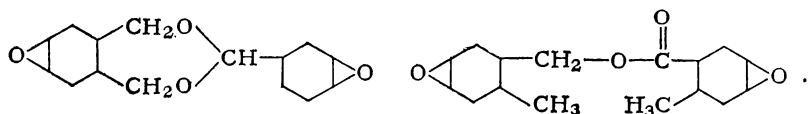
Эпоксидирование каучуков изучается уже не одно десятилетие, но до настоящего времени нет промышленных процессов получения таких эластомеров. Первоначально предполагалось проводить эпоксидирование каучуков надкислотами, однако в таких процессах неизбежно протекание побочных реакций, таких, как раскрытие цикла с образованием спиртов и продуктов их изомеризации, сшивания макромолекул. Кроме того, надкислоты плохо растворимы в углеводородах, используемых при синтезе каучуков на катализаторах Циглера — Натта. Поэтому более перспективным представляется эпоксидирование с помощью органических гидропероксидов, действие которых повышается в присутствии металлов переменной валентности. В общем виде реакция эпоксидирования полиизопрена органическим гидропероксидом может быть записана следующим образом:



Недостатком этого способа является то, что продукты разложения гидропероксида частично остаются в каучуке, сообщают ему неприятный запах и при водной дегазации каучука загрязняют циркуляционную воду.

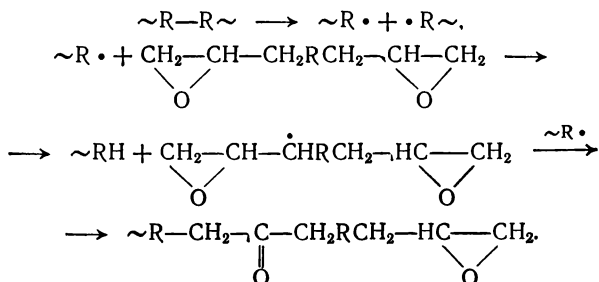
Возможна модификация каучуков эпоксидными соединениями на стадии переработки каучука. Для этих целей пригодны эпоксидиановые смолы (ЭД-5, ЭД-8, ЭД-20 и др.), эпоксиалкилрезор-

циновая смола АРЭ-1-4, продукты УП-632 и УП-612, имеющие строение соответственно



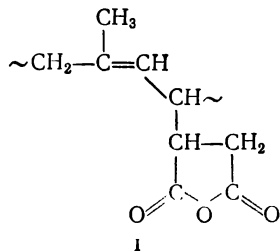
и аддукты последнего с адипиновой кислотой (УП-663, УП-612а, УП-612б). Модифицирующий эффект, проявляющийся в повышении комплекса свойств вулканизатов, не зависит от типа эпоксидирующего агента, а определяется лишь концентрацией эпоксидных групп.

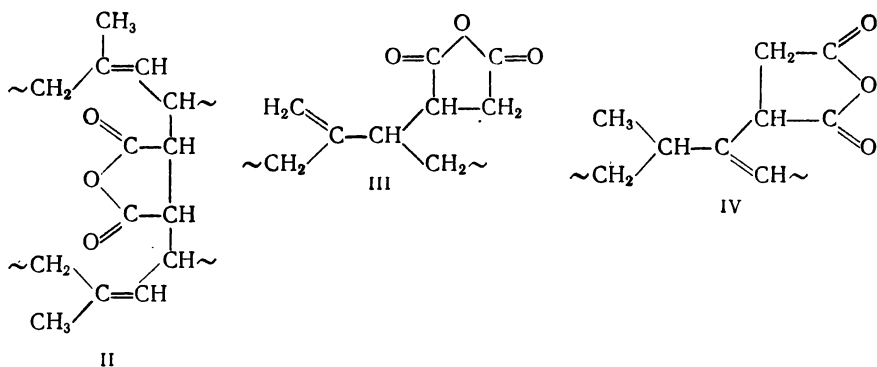
Если в системе возможно генерирование свободных радикалов (например, при термодеструкции каучука или распаде активаторов вулканизации), то механизм модификации описывается схемой:



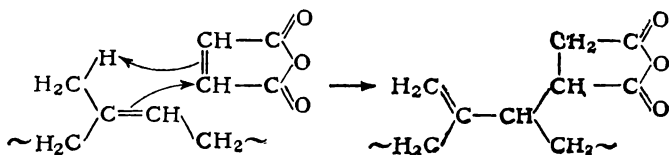
Если радикалы образуются при термодеструкции каучука, то модификация сопровождается снижением молекулярной массы полимера и представляет собой макромолекулярную реакцию. Если имеется другой источник свободных радикалов, то эпоксидное соединение прививается к макромолекулам каучука, который участвует в реакциях переноса цепи с образующимися в системе радикалами.

Взаимодействие каучуков с малеиновым ангидридом относится к числу реакций, изученных на раннем этапе развития процессов синтеза каучука. Еще в 1939 г. Бэкон и Фармер наблюдали реакцию полиизопрена с малеиновым ангидридом. Она идет по типу замещения атома водорода и можно ожидать образования продуктов следующего строения:



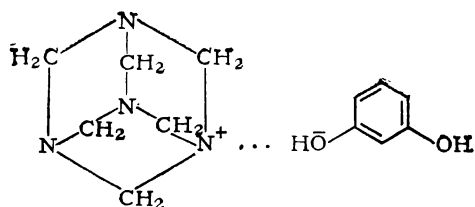


Для иницирования взаимодействия каучука с малеиновым ангидридом применяются инициаторы радикального типа, причем, если процесс осуществляется при температурах ниже 120 °С, образуются растворимые аддукты строения I. При повышенных температурах и в отсутствии источников радикалов наряду с образованием аддуктов III и IV наблюдается гелеобразование (структура типа II). Образование структур типа III можно объяснить синхронным переносом электронов:



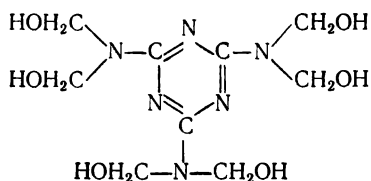
Взаимодействие каучука с малеиновым ангидридом можно проводить в растворе и в массе. Резиновые смеси на основе аддуктов малеикового ангидрида и его производных с 1,4-*цис*-полиизопреном имеют значения когезионной прочности выше, чем системы на основе натурального каучука.

Аналогично по типу замещения водорода в метиленовых мостиках действуют модификаторы на основе *двухатомных фенолов*. К их числу относятся известные комплексы резорцина с уротропином (резотропин, РУ-1, АРУ, алрафор), ангидроформальдегиданилин. Эти модификаторы используются в стадии переработки эластомеров для повышения адгезионных и динамических показателей резин. При взаимодействии уротропина с двухатомным фенолом образуются комплексы, в которых соотношение уротропин:фенол может меняться в зависимости от строения фенола. Например, для резорцина и уротропина установлено эквимольное соотношение компонентов в комплексе:

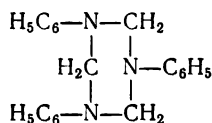


Комплексы 2,5-диметилрезорцина с уротропином имеют состав 2 : 1.

Кроме уротропина для комплексообразования с фенолами могут использоваться также гексаметилолмеламин, получаемый из меламина и формальдегида, его метиловые эфиры или ангидроформальдегиданилин:



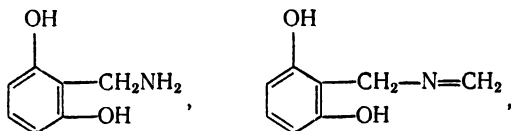
гексаметилолмеламин



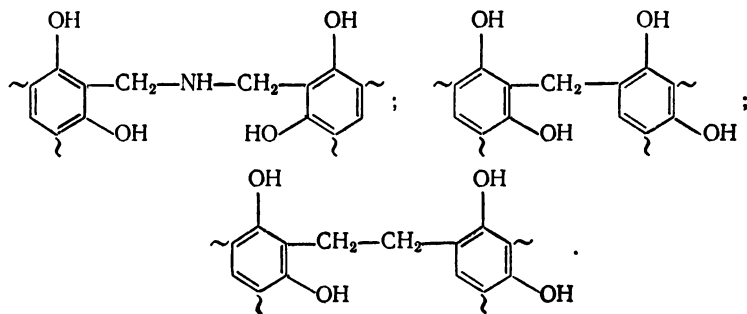
ангидроформальдегиданилин

В последние годы для этих целей применяется вместо химически чистого резорцина резорциновая фракция фенолов из продуктов полукоксования углей.

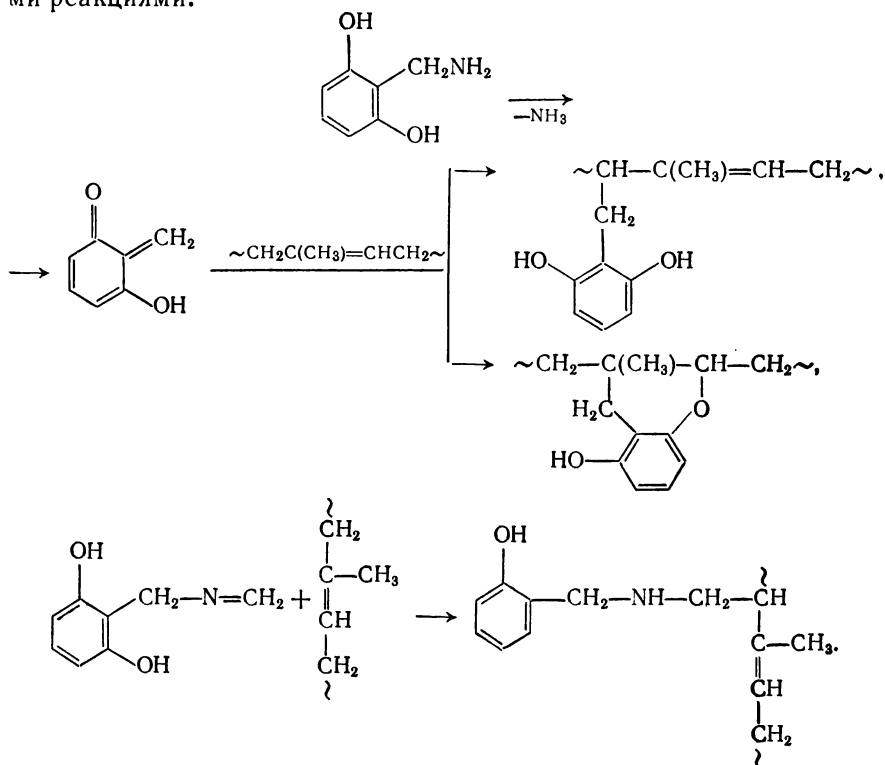
При повышенной температуре происходит распад в N-замещенной части комплекса. Так, уротропин при термодеструкции и последующей конденсации с резорцином образует вначале аддукты



после конденсации превращающиеся в смолы, молекулы которых содержат фрагменты:



Как низкомолекулярные продукты, так и смолы способны взаимодействовать с каучуком. Механизм действия низкомолекулярных аддуктов с полиизопреном можно представить следующими реакциями:

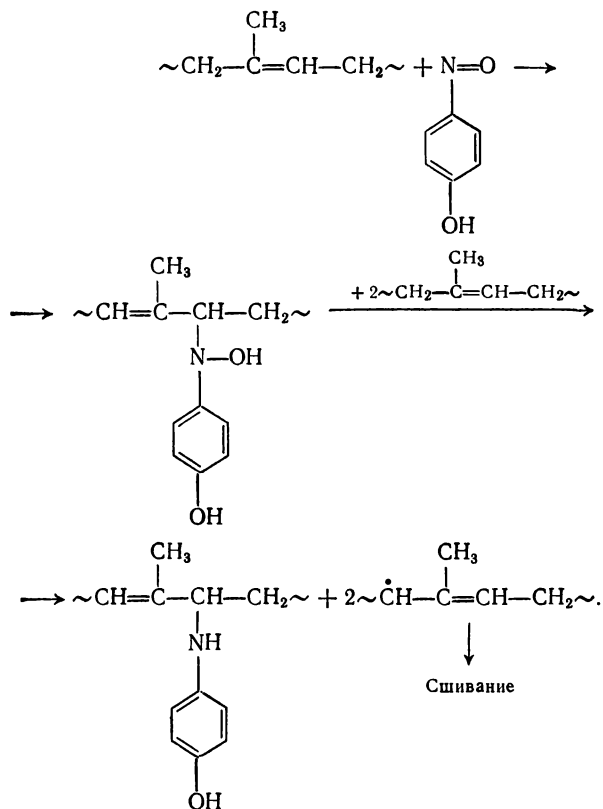


Что касается смолообразных продуктов, то их действие, по-видимому, аналогично фенолоформальдегидным смолам (см. раздел 6.2).

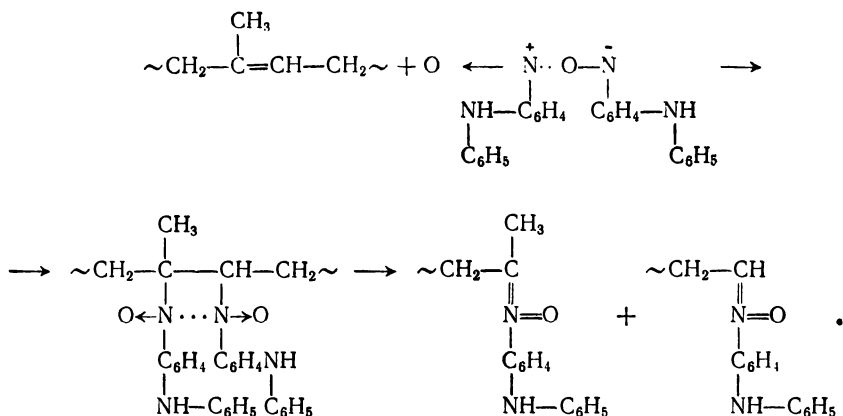
Если с помощью комплексов резорцина и фенолов модифицируют хлоропеновый каучук, то кроме описанного взаимодействия по типу замещения или присоединения по двойной связи звена наблюдается дополнительный эффект. Он обусловлен связыванием аммиака и хлороводорода, образующихся при термическом распаде уротропина и полихлоропрена соответственно.

Для других каучуков применение комплексов уротропина с двухатомными фенолами хотя и оказывает положительное влияние на комплекс технических свойств, но сопряжено с газообразованием (выделение аммиака при вулканизации каучуков). Поэтому часто в рецептуры резиновых смесей вводят вещества, способные поглощать или связывать аммиак. В этом отношении более предпочтительны комплексы двухатомных фенолов с ангидроформальдегиданилином, которые при модификации каучуков на стадии вулканизации не образуют летучих продуктов.

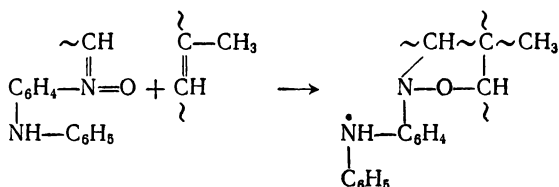
Хорошими модификаторами каучуков являются *нитрозосоединения*. Так, при взаимодействии *n*-нитрозофенола с изопреновым каучуком существенно улучшаются когезионные свойства резиновых смесей и упруго-гистерезисные свойства вулканизатов. При реакции ненасыщенных звеньев макромолекул каучука с нитрозофенолом наряду с реакцией присоединения модификатора наблюдается сшивание цепей, которое объясняется в рамках следующего механизма модификации:



Повышение прочности материалов, наполненных техническим углеродом, достигается при модификации каучуков *n*-нитрозодифениламином. Наличие в этом модификаторе дифениламинного фрагмента способствует повышению стойкости каучука к термоокислительной деструкции. Если модификатор применяется в небольших дозировках, он существенно не влияет на молекулярную массу полимера, при повышенных дозировках он выступает в качестве регулятора молекулярной массы. Кроль с сотрудниками установили, что в основе модификации изопренового каучука *n*-нитрозодифениламином лежит взаимодействие ассоциата из двух молекул модификатора с двойной связью полимерного звена:



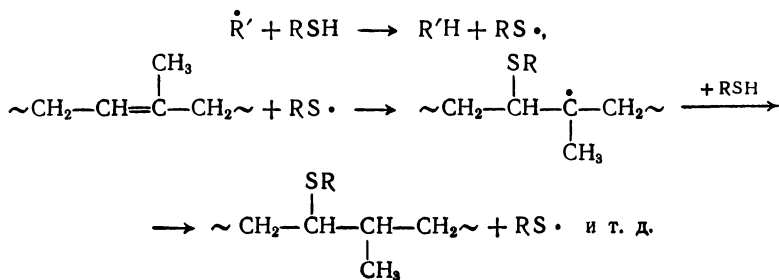
Таким образом, в результате модификации происходит разрыв связи в макромолекуле и на конце цепи возникает нитронная структура. Побочным процессом является присоединение концевой нитронной группы к двойной связи цепи, приводящее к появлению разветвления:



Каучук, модифицированный *n*-нитрозодифениламином, выпускается в промышленности под названием СКИ-3-01; резины на его основе обладают повышенными эластическими и прочностными показателями, более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем немодифицированный изопреновый каучук.

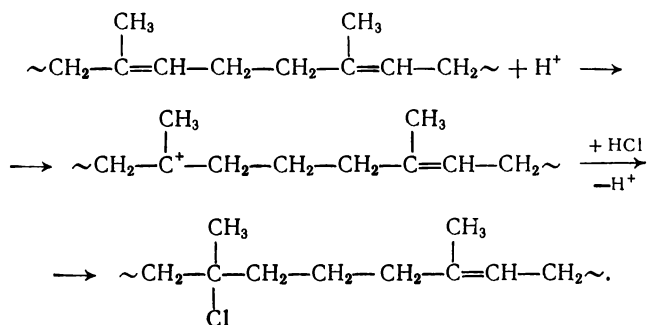
Реакции присоединения по двойной связи или замещения в полимерной цепи, приводящие к изменению состава звеньев, могут протекать по радикальному или ионному механизму.

Радикальной реакцией является взаимодействие ненасыщенных полимеров с *меркаптанами*, протекающее в присутствии источника свободных радикалов:



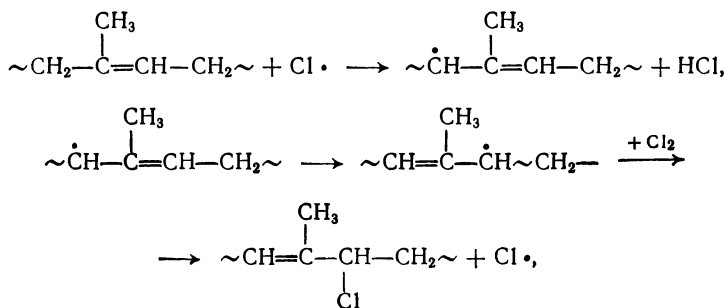
Образование свободных радикалов на полимерных цепях приводит к побочным процессам структурирования полимера в результате рекомбинации этих макрорадикалов. Активность меркаптанов при реакциях с ненасыщенными полимерами уменьшается в ряду: первичный > вторичный > третичный. Применение наиболее активных первичных меркаптанов приводит к образованию модифицированных соединений, обладающих большей кислородо-, озono- и теплостойкостью, чем исходные полимеры.

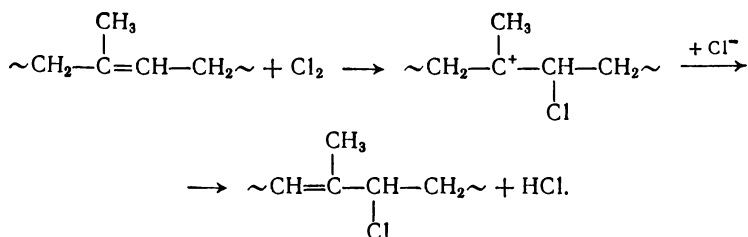
Присоединение к ненасыщенным группам полимеров *галогеноводородов* является уже ионным процессом. Наиболее распространено среди реакций этого типа гидрохлорирование натурального каучука:



Процессы гидрохлорирования почти всегда сопровождаются циклизацией полимера либо за счет отщепления хлороводорода от соседних звеньев, либо под действием катиона в полимерной цепи. Гидрохлорид натурального каучука обладает высокой прочностью и эластичностью и находит применение для получения пленок, используемых в качестве упаковочного материала в пищевой промышленности.

Галогенирование ненасыщенных полимеров — сложный процесс, начинающийся с замещения аллильного водорода, которое может протекать как по радикальному, так и по ионному механизму:



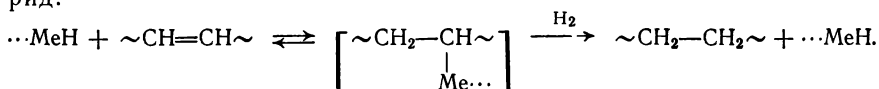


Эти реакции замещения сопровождаются побочными процессами: циклизацией каучука, сшиванием макромолекул, присоединением хлороводорода по двойным связям. Возможности таких реакций зависят от типа полимера и природы растворителя. Хлорирование натурального каучука в тетрахлоруглероде, как правило, сопровождается значительной циклизацией. В начале процесса протекают реакции замещения и циклизации с образованием полимера, содержащего 35 % хлора, затем происходит присоединение хлора по двойным связям и дальнейшие реакции замещения. Конечный продукт представляет собой прочный, но неэластичный полимер, содержащий 66—68 % хлора. Такой хлоркаучук широко используется для получения лаков и типографских красок, в качестве связующих и т. д. Хлорирование натурального каучука в бензоле протекает без заметной циклизации. Хлорирование полимеров и сополимеров бутадиена не сопровождается циклизацией, но характеризуется заметным структурированием, если реакция проводится в тетрахлоруглероде; в других растворителях можно получить растворимые полимеры.

Определенный интерес представляет *каталитическое гидрирование* ненасыщенных полимеров. В этом процессе используются катализаторы, обычно применяемые для гидрирования ненасыщенных низкомолекулярных соединений: платина, палладий, никелевые катализаторы и др. Скорость гидрирования, остаточное содержание ненасыщенных групп, изменение степени полимеризации полимера зависят от активности катализатора, давления водорода и температуры.

Гидрирование каучуков проводят в гетерогенных или гомогенных условиях. В первом случае используют такие катализаторы, как никель Ренея, никель на кизельгуре, палладий на носителях, платиновую чернь. Высокой селективностью при гидрировании двойных связей полимеров обладает рутений, нанесенный на активный уголь (степень гидрирования достигает 99,4 %). К недостаткам гетерогенного гидрирования относится высокий расход катализатора, необходимость освобождения полимера от остатков катализатора. Этих недостатков лишено гомогенное гидрирование с использованием комплексных катализаторов Циглера—Натта. Обычно на таких катализаторах гидрирование проводят в ароматических или алифатических углеводородах при температуре не выше 150 °С и давлении не более 5 МПа. Гидрирование ненасыщенных звеньев полимера на катализаторах, содержащих атомы

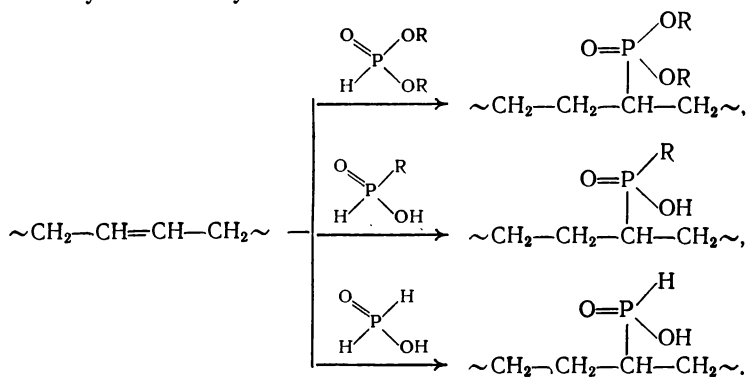
переходных металлов, сопровождается образованием гидрида металла, дающего промежуточный комплекс с ненасыщенным фрагментом цепи, который под действием водорода регенерирует гидрид:



Гидрирование полимеров до низких значений остаточной ненасыщенности довольно трудно, в лучших случаях в полимерах остается 1—2 % ненасыщенных звеньев, а в большинстве процессов их содержание составляет 5—10 %. Вследствие этого гидрированные полимеры сохраняют способность вулканизоваться так же, как и исходные ненасыщенные эластомеры. С повышением степени гидрирования усиливается кристаллизруемость полимеров, повышаются температура стеклования, механическая прочность, озоностойкость и стойкость к действию растворителей, сопротивление старению. Гидрированные каучуки могут использоваться самостоятельно или в смесях с другими полимерами.

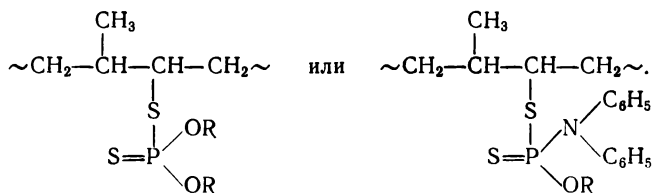
Одним из перспективных направлений модификации полимеров является их *фосфорилирование*. Введение атома фосфора в макромолекулы полимеров позволяет не только улучшать такие важные свойства исходных высокомолекулярных соединений, как термо- и фотостабильность, огнестойкость, гидрофильность, физико-механические показатели, но и (в зависимости от типа вводимых функциональных групп) получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, сорбции ионов переходных металлов из растворов, а также синтезировать полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами и биологической активностью.

Ненасыщенные каучуки фосфорилируются диалкилфосфоридами, алкилфосфонистыми, фосфорноватистой кислотами по радикальному механизму:

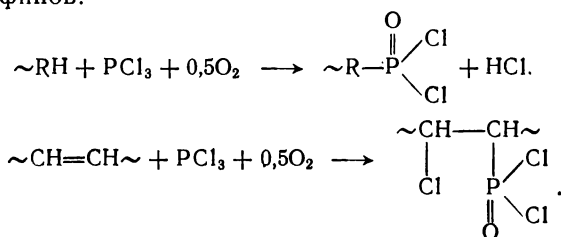


Фосфорилированные каучуки имеют повышенную гидролитическую стойкость, обладают свойством самозатухания, повышенными адгезионными свойствами. Для фосфорилирования каучуков

могут использоваться диалкилдитиофосфорные кислоты или амиды дитиофосфорной кислоты, при этом в каучуке появляются фрагменты:

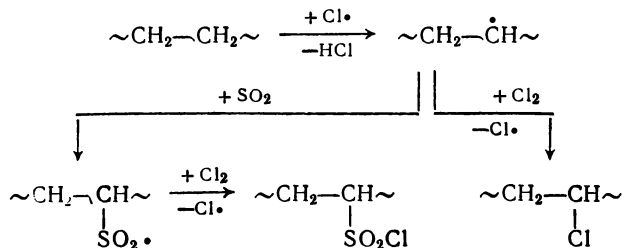


Фосфорилировать можно как ненасыщенные, так и насыщенные полимеры. Так, этилен-пропиленовые сополимеры, полиолефины взаимодействуют с фосфорилирующим агентом по третичным атомам углерода. Для практического использования отработано окислительное фосфорилирование с помощью PCl_3 или арил- и алкилдифосфинов:



Поскольку фосфонилхлоридные группы взаимодействуют с аминами, солями металлов, спиртами, водой, фенолами, фосфорилированные полимеры могут представлять интерес не только как конечные, но и как промежуточные продукты для последующих полимерных превращений. Характерно, что полиизобутилен, полиметилметакрилат и полистирол при фосфорилировании разрушают, а продукты разрушения содержат незначительные количества фосфора.

Реакции звеньев полимерной цепи используются при получении синтетического эластомера хайпалона, представляющего собой сульфохлорированный полиэтилен. Процесс *сульфохлорирования* протекает через стадию образования свободных радикалов при воздействии на полимер смеси хлора и сернистого ангидрида:



Для образования свободных радикалов, начинающих цепную реакцию, процесс сульфохлорирования инициируется пероксидами

или облучением. Соотношение степеней сульфохлорирования и хлорирования зависит от температуры и количества подаваемых в зону реакции SO_2 и Cl_2 :

Температура, °C	50	60
Объемное соотношение $\text{SO}_2 : \text{Cl}_2$	1 : 1	2 : 1
Содержание в полимере, %		
серы	3,2	5,85
хлора	18,0	12,5
Содержание на 1000 звеньев групп		
SO_2Cl	37	67
Cl	150	62

Обычно промышленный сульфохлорированный полиэтилен содержит 26—29 % хлора и 1,3—1,7 % серы. Наличие в цепи значительного числа атомов хлора и полярных сульфохлоридных групп повышает масло- и бензостойкость полимера, а нерегулярность строения цепи делает невозможными процессы кристаллизации.

Большое практическое значение имеют полимераналогичные превращения полимеров и сополимеров, содержащих ароматические заместители, в частности, эти реакции лежат в основе процессов производства многочисленных ионообменных смол.

6.2. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

При макромолекулярных реакциях полимерная цепь выступает как единое целое, и в зависимости от типа превращения наблюдается либо возрастание молекулярной массы, либо деструкция макромолекул. В соответствии с изменениями степени полимеризации можно рассматривать два типа макромолекулярных реакций:

- 1) реакции удлинения цепей или *структурирования полимеров*,
- 2) *деструктивные реакции*.

6.2.1. Реакции структурирования

Из общего объема потребляемого каучука только около 2 % используется в невулканизованном виде, т. е. практически всегда каучук представляет собой полупродукт, превращаемый в готовое изделие путем различных макромолекулярных реакций. Общей особенностью таких реакций является структурирование полимера — образование единой пространственной полимерной сетки. Формирование сетчатой структуры может происходить либо при взаимодействии макромолекул друг с другом по функциональным группам или с молекулами низкомолекулярных соединений (или реакционноспособных олигомеров), либо в результате сшивания цепей под действием излучений, низкотемпературной плазмы, механических воздействий, токов высокой частоты и других источников энергии. При сшивании макромолекул образуются ковалентные или более слабые ионные и ионно-координационные связи,

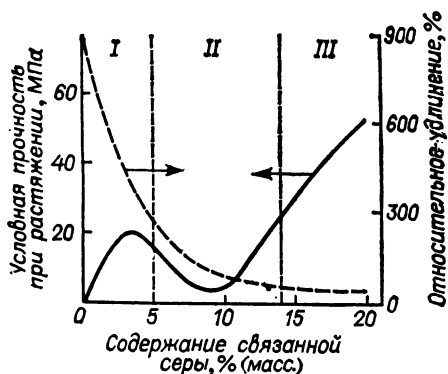


Рис. 65. Влияние количества связанной серы на деформационные свойства вулканизатов:

I — мягкая резина; II — кожеподобный материал; III — збонит.

Большинство резин относится к числу редкосетчатых материалов, в которых межузловые расстояния соизмеримы или превышают размеры кинетических сегментов. Поэтому резины характеризуются высокой эластичностью и прочностью. С увеличением

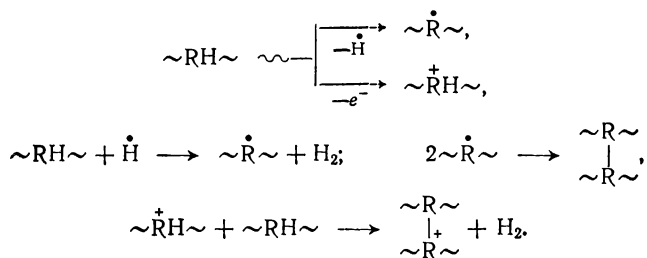
степени сшивания свыше оптимальных значений наблюдается снижение прочности материалов вследствие того, что затрудняется ориентация цепей при растяжении, возникают локальные перенапряжения на коротких межузловых фрагментах цепей. Высокая плотность активных цепей сетки приводит к снижению эластичности резин, и, как показано на рис. 65, для достижения максимума эластических свойств необходимо выбирать оптимальную степень сшивания макромолекул.

Густосетчатые материалы формируются при практическом использовании лаков, пластмасс, клеев, компаундов, герметиков. В последние годы к получению таких материалов наряду с термоактивными полимерами все шире привлекаются реакционно-способные олигомеры. Их использование в технологии жидкого формования изделий представляется весьма перспективным, позволяющим существенно снизить энергозатраты при переработке полимеров. Получение резин методом литья из жидких олигомерных композиций хотя и имеет в настоящее время ограниченное применение, но вызывает большой интерес как один из высокоэффективных энергосберегающих процессов.

Реакции сшивания высокомолекулярных полимеров и формирования сеток из олигомеров имеют свои специфические особенности как в кинетическом отношении, так и в механизме структурирования. Поэтому конечные продукты — сшитые полимеры, как правило, различаются по комплексу свойств не только из-за различной плотности цепей сетки, но и вследствие разной степени ее однородности, возможностей изменения надмолекулярной организации и иногда физического состояния полимера.

Вулканизация каучуков. Реакции сшивания макромолекул каучука возможны без введения каких-либо дополнительных веществ (вулканизирующих или структурирующих агентов). Примером такой реакции является *радиационная вулканизация*. Под действием излучений высокой энергии (ускоренные электроны, β -лучи, α -частицы, поток нейтронов) или электромагнитных излучений (γ -лучи, рентгеновские лучи) макромолекулы переходят в возбужденное состояние с последующим образованием свободных ради-

калов или ионов, взаимодействующих с макромолекулами по цепному механизму:

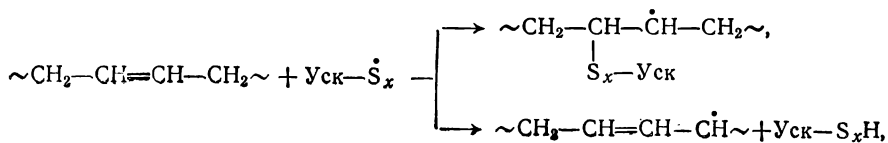


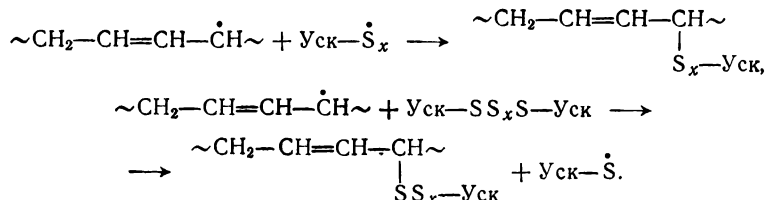
При радиационной вулканизации всегда протекают и побочные реакции: деструкция, циклизация, *цис-транс*-изомеризация. Преимущества этого способа вулканизации состоят в возможности структурирования полимеров любого строения, причем сетка образуется за счет ковалентных С—С-связей. Этот вид структурирования может осуществляться без дополнительного нагревания, напротив, во многих случаях повышение температуры приводит к деструкции макромолекул. Особенно заметны реакции деструкции при радиационном воздействии на полимеры, содержащие третичные атомы углерода. Поэтому полиизобутилен и бутилкаучук нельзя вулканизовать таким способом.

Наиболее распространена *серная вулканизация* каучуков, основанная на взаимодействии серы с ненасыщенными звеньями полимера. Эффективнее всего этот процесс протекает в присутствии органических ускорителей вулканизации, распадающихся в условиях вулканизации (обычно около 150°C) на свободные радикалы, и активаторов процесса, облегчающих последнюю реакцию. В отсутствие ускорителей вулканизации и активаторов в основном происходит внутримолекулярное присоединение серы к каучуку, не сопровождающееся структурированием полимера и не приводящее к качественному изменению его свойств. Серная вулканизация каучуков является многостадийным процессом.

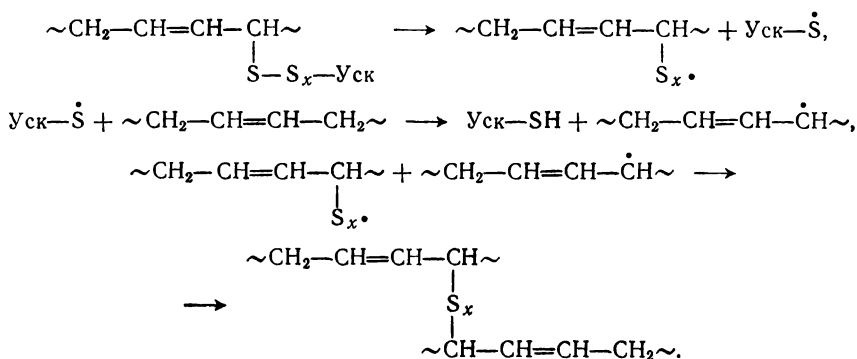
1. Образование действительного агента вулканизации, который можно рассматривать как продукт взаимодействия серы с ускорителем $\text{Уск} - \text{S}_x - \text{H}$ или $\text{Уск} - \text{S}_x - \text{Уск}$ или с ускорителем и активатором $\text{Уск} - \text{S}_x - \text{Me} - \text{S}_y - \text{Уск}$. При этом наличие металл-содержащего элемента структуры объясняется применением в рецептурах вулканизации диалкилдитиокарбаматов металлов или меркаптобензотиазола с оксидом цинка.

2. Присоединение действительного агента вулканизации по двойной связи или аллильному водороду молекул каучука:



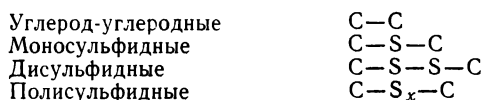


3. Взаимодействие полисульфидных подвесок между собой или с активными центрами макромолекул с образованием сшивок между цепями:



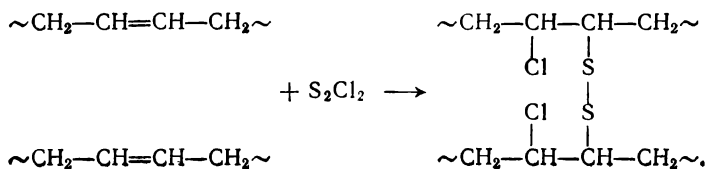
4. Дальнейшие реакции поперечных связей (изменение сульфидности, перегруппировки и т. д.).

В конечном итоге образуется вулканизационная сетка, которая может содержать межмолекулярные связи различного типа:

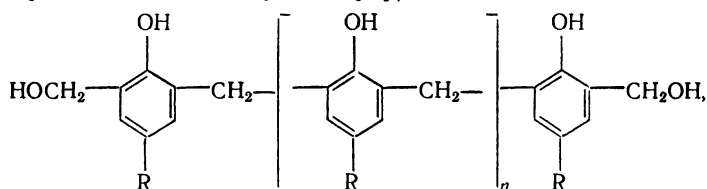


Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают вулканизаты, содержащие поперечные связи различных типов в оптимальном соотношении.

Вулканизация тонкостенных изделий может проводиться при комнатной температуре при погружении в раствор монохлорида серы («холодная» вулканизация):



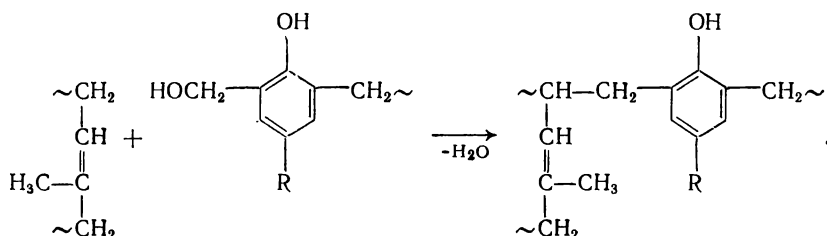
Для вулканизации ненасыщенных каучуков с успехом применяются различные алкилфенолоформальдегидные смолы типа:



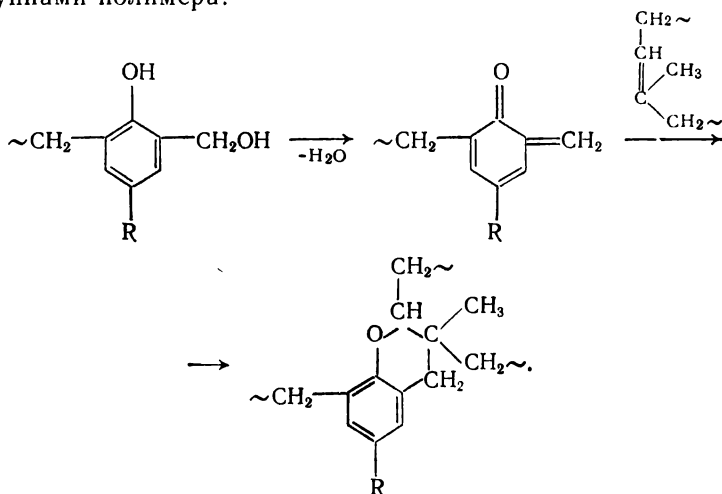
где R — алкильный радикал, чаще всего третичный; $n = 0 \div 6$.

Предполагают, что смолы могут реагировать с ненасыщенным каучуком по двум следующим основным схемам.

1. Взаимодействие с аллильным водородом, сопровождающееся выделением воды:



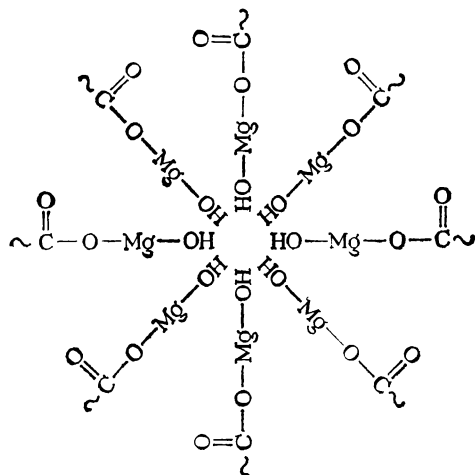
2. Внутримолекулярная дегидратация смолы с образованием метиленхинонов, которые легко взаимодействуют с ненасыщенными группами полимера:



Таким образом, при *смоляной вулканизации* образуются межмолекулярные связи углерод-углерод, что повышает температурный предел применения смоляных вулканизатов (по сравнению с серными), делает их более стойкими к термической и термоокислительной деградации.

Углерод-углеродные связи образуются и при *вулканизации пероксидами* общего вида ROOR, чаще всего дикумилпероксидом ($R = -C(CH_3)_2-C_6H_5$).

Каучуки, содержащие какие-либо функциональные группы, могут вулканизоваться с участием этих групп. Например, уретановые каучуки хорошо вулканизуются диизоцианатами за счет реакций изоцианатных групп с уретановыми звеньями полимерных цепей. Карбоксилатные каучуки хорошо вулканизуются оксидами двухвалентных металлов (лучше всего магния или цинка) с образованием ассоциатов солевых связей (кластеров) подобно домам жестких блоков в термоэластопластах:



Ионные кластеры не только играют роль полифункциональных узлов сшивки, но и выполняют функцию усиливающего наполнителя. Такие солевые образования разрушаются при нагревании, а при охлаждении восстанавливаются вновь, т. е. оксидные вулканизаты карбоксилатных каучуков являются ионными термоэластопластами. В отличие от других термоэластопластов они являются не блочными, а статистическими сополимерами. Это придает вулканизатам повышенную стойкость к маслам, растворителям, окислительному старению. Однако вулканизаты такого типа могут работать только при умеренных температурах, и для повышения температуростойкости резин необходимо создавать в сетке и связи обычного типа за счет серной или пероксидной вулканизации.

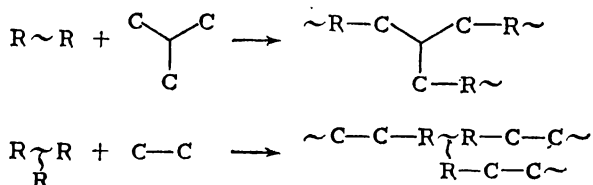
Вулканизация каучуков, содержащих карбоксильные группы, эффективно осуществляется с помощью ди- и более функциональных amino- или эпоксисоединений, в том числе и олигомеров, содержащих такие группы (эпоксидные смолы, полиэтиленполиамины).

При вулканизации эластомеров, содержащих нитрильные группы, применяют неорганические соединения комплексообразующих

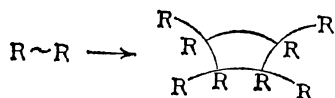
металлов. При комплексообразовании происходит вначале активация NC-групп, а затем их гидролиз и последующее взаимодействие амидных групп между собой или с карбоксильными группами с образованием межмолекулярных замещенных амидов.

Формирование полимерных сеток из олигомеров является более универсальным методом по сравнению с вулканизацией каучуков, поскольку оно применимо при формировании как гибких, так и жестких сеток. В технологии переработки каучуков этот метод наиболее широко применяется в производстве изделий из полиуретанов, при получении компаундов и герметиков из полисульфидных, полисилоксановых, диеновых олигомеров с активными функциональными группами.

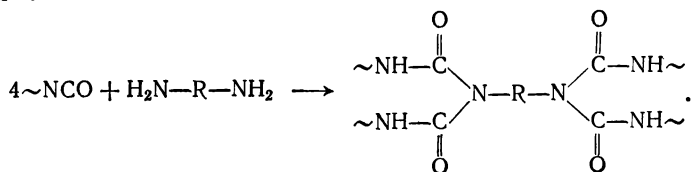
Обычно в основе процессов сеткообразования лежат взаимодействия линейного олигомера с три- или полифункциональным низкомолекулярным веществом, называемым *отвердителем*. Может быть и обратный случай — отвердитель бифункционален, а олигомер содержит длинноцепочечные разветвления. Схематически эти два типа сеткообразования можно представить следующим образом:



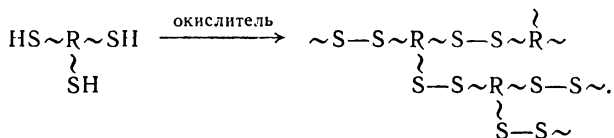
Возможен также третий способ, который можно назвать автовулканизацией, который состоит во взаимодействии концевых групп олигомера с мономерными звеньями молекул:



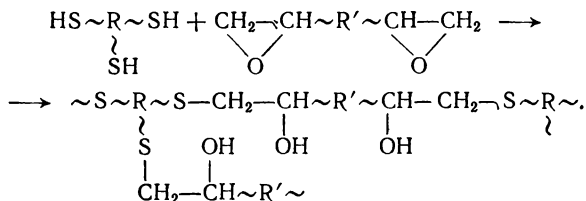
Первые два способа находят применение при отверждении полиуретанов, полисилоксанов, диеновых олигомеров. Третий способ реализуется при получении герметизирующих материалов из полисульфидных олигомеров. Так, для олигомера с концевыми изоцианатными группами отвердителями являются любые реагенты, содержащие более двух подвижных атомов водорода, например, диамины:



При отверждении полисульфидных олигомеров используют реакцию окислительной конденсации олиготиолов, а также их взаимодействие с эпоксидными и изоцианатсодержащими олигомерами или различными ненасыщенными соединениями. Если применяют в качестве отвердителей окислители неорганической (диоксиды марганца или свинца) или органической (оксимы, пероксиды) природы, образование полимерной сетки протекает вследствие межмолекулярного взаимодействия разветвленных макромолекул:



Реакции олиготиолов с эпоксидными олигомерами также приводят к образованию сетчатых материалов, если один из олигомеров имеет среднечисловую функциональность более двух:



Закономерности образования сеток из олигомеров обычно описывают с использованием *статистической теории гелеобразования*, разработанной Карозерсом, Флори и Стокмайером. При разработке математического аппарата теории приняты следующие допущения:

- 1) все функциональные группы имеют одинаковую реакционную способность,
- 2) при взаимодействии концевых групп олигомеров не происходит циклизации,
- 3) начало гелеобразования обусловлено возникновением трехмерной полимерной сетки.

Согласно этой теории доля прореагировавших функциональных групп X связана со среднечисловой функциональностью $\bar{f}_n$ и степенью полимеризации n соотношением:

$$X = 2/\bar{f}_n - 2/(n\bar{f}_n).$$

Точка гелеобразования характеризуется $n \rightarrow \infty$, следовательно, степень превращения функциональных групп в точке геля X_g определяется функциональностью ($X_g = 2/\bar{f}_n$) и не зависит от условий проведения процесса.

В реальных системах степень превращения в точке геля может существенно отличаться от теоретической. Более того, часто само понятие «точка гелеобразования» утрачивает свой изначальный смысл. Так, согласно представлениям о микрогелевом характере процесса сеткообразования, скорость увеличения молекулярной

массы полимера при отверждении олигомеров происходит не по линейной зависимости, как это следует из классической теории гелеобразования, а с постепенным затуханием (автоторможение). В начальный период отверждения олигомера происходит формирование коллоидных частиц микрогеля. Дисперсионной средой в этой коллоидной системе являются молекулы олигомера и отвердителя. Скорость реакций, приводящих к образованию частиц микрогеля, выше, чем между частицами микрогеля, поэтому в системе возрастает их число без существенного изменения размеров частиц. На более поздних стадиях отверждения происходит флокуляция микрогелевых частиц. Таким образом, следует говорить не о точке гелеобразования, а о некотором интервале, или области образования геля.

При исследовании полиуретанов сетчатого строения были установлены корреляции физико-механических показателей вулканизаторов и размеров глобулярных образований. Причем размеры глобул и сам факт их наличия объясняется микрогелевым механизмом образования сетки. Изменение молекулярной массы олигомера, температуры и других условий отверждения сказывается на размерах глобулярных структур. Чем меньше размеры глобул, тем выше прочность материала. Можно полагать, что это связано с тем, что сшивание микрогелевых частиц полиуретана происходит не за счет реакций функциональных групп на поверхности коллоидных частиц, а путем их связывания молекулами, не вошедшими в состав микрогеля. Именно эти цепи воспринимают нагрузку при растяжении и обуславливают уровень прочности сетчатого полимера глобулярной структуры.

Должно существовать определенное соотношение между длиной олигомерного блока и гибкостью межузловых цепей. Менее разветвленные и более длинные цепочки легче сворачиваются в плотные клубки, чем сильно разветвленные и короткие цепочки. И поэтому если для первых в трехмерном полимере фиксируются мелкие глобулы, то для вторых рыхлая упаковка в частицах микрогеля повышает возможность образования неравномерных по размерам, а главное крупных агрегатов глобул.

Можно сформулировать следующие требования, способствующие образованию более равномерной сетки: олигомер должен иметь возможно более высокую молекулярную массу, функциональность олигомера не должна быть высокой, отвердитель должен способствовать увеличению гибкости между узлами сетки.

Для образования равномерной бездефектной сетки из олигомеров необходимо, чтобы они имели узкое распределение по типам функциональности, узкое молекулярно-массовое распределение, и реакционноспособные группы располагались бы на концах молекул. Наличие даже небольшого числа монофункциональных макромолекул приводит к резкому снижению плотности цепей сетки и соответственно к ухудшению технических свойств сетчатого материала. Так, на рис. 66 приведено влияние монофункционального реагента — спирта на свойства сетчатого олигодиеуретана.

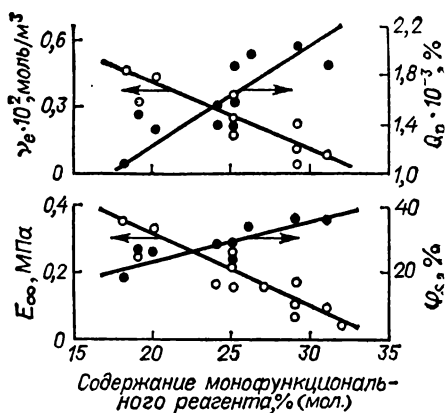


Рис. 66. Влияние добавок монофункционального реагента на свойства вулканизатов олигодиена:

E_{∞} — условно-равновесный модуль; ν_e — плотность активных цепей сетки; ϕ_s — содержание золь-фракции; Q_p — равновесная степень набухания.

Даже при соблюдении всех необходимых условий трудно получить из олигомеров бездефектные сетки. Если формирование сетки из олигомера протекает в блоке, то существенным становится соотношение частоты и продолжи-

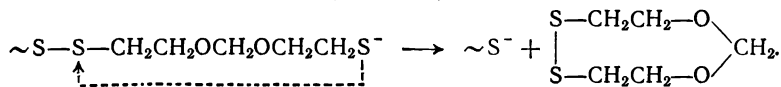
тельности контактов функциональных групп со временем диффузии. Увеличение вязкости системы на глубоких степенях отверждения может привести к автоторможению процесса и формированию неравномерной сетки. С понижением гибкости олигомерных цепей эффект автоторможения усиливается.

Возможны случаи возрастания скорости отверждения на завершающих стадиях процесса. При отверждении некоторых олигоэфиракрилатов наблюдается автоускорение, связанное с кинетически выгодным расположением функциональных групп в ассоциатах.

В общем виде скорость отверждения, видимо, определяется соотношением времени жизни активного центра и времени структурной релаксации ассоциатов.

Увеличению плотности цепей сетки способствует строго эквимольное соотношение реагирующих функциональных групп и полное их превращение. Расчет показывает, что при отверждении бифункционального олигомера трифункциональным сшивающим агентом отношение числа активных цепей сетки к числу молекул исходного олигомера составляет 0,45 и 0,93 при степенях превращения функциональных групп 90 и 99 % соответственно. Следовательно, регулярная сетка может быть получена только при достижении очень высоких степеней превращения.

Побочной реакцией при формировании сетчатого полимера из олигомеров является образование циклов, что может оказать существенное влияние на свойства материала. Так, если отверждение полисульфидных олигомеров протекает по ионному механизму, возникает возможность циклизации:



В определенных условиях количество золь-фракции отвержденного полимера может достигать 20 %, причем основную его часть составляют циклы. При температуре 130 °C начинается их испа-

рение, что сопровождается потерей массы, изменением свойств материала, появлением неприятного запаха.

Для линейных полимеров вероятность циклизации пропорциональна $L^{-3/2}$, где L — длина цепи. Для разветвленных полимеров вероятность циклизации возрастает с увеличением размеров цепи. Следовательно, по мере развития процесса отверждения трифункционального олигомера возрастает число циклов, а это влияет и на выход активных цепей сетки, и на скорость процесса отверждения. Последнее обстоятельство связано с тем, что темп гелеобразования определяют более длинные цепи, и они же имеют повышенную вероятность циклизации. В любом случае циклизации способствует повышение гибкости цепи, создание благоприятных условий для конформационных превращений. Реакции внутримолекулярной циклизации играют все большую роль по мере разбавления системы. В предельном случае, когда полимерные цепи имеют форму изолированных макромолекул-клубков, формирование сетки вообще невозможно.

6.3. РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ

Эти процессы протекают не только при эксплуатации изделий из полимерных материалов, они имеют место при синтезе, выделении полимера, при его переработке. Любые деструктивные реакции ускоряются под действием теплоты (и других источников энергии), в присутствии следов металлов. Поскольку современные технологические процессы выделения товарных каучуков из растворов или водных эмульсий связаны с воздействием высоких температур, сильных сдвиговых усилий, производимых в присутствии кислорода воздуха, необходимо учитывать возможность деструкции полимера. Поэтому возможно заметное изменение характера ММР и степени полимеризации товарного каучука по сравнению с полимером, получаемым непосредственно в полимеризаторах.

Деструктивные реакции не всегда следует рассматривать как отрицательное явление. Так, в последние годы целенаправленная деструкция рассматривается как важный технологический прием утилизации отходов, брака производства, регенерации отработанных материалов. В этом плане деструктивные реакции относятся к числу ресурсосберегающих процессов.

Для некоторых типов каучуков частичная деструкция макромолекул (пластификация) необходима для улучшения технологических свойств материала, обеспечивающих эффективную переработку.

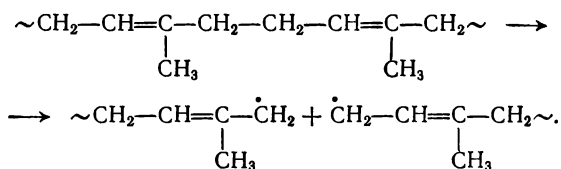
Деструкция может происходить под действием механических усилий (*механодеструкция*), света (*фотохимическая деструкция*), тепла (*термодеструкция*), различных излучений высокой энергии (*радиационная*), при действии окислителей (*окислительная*), бактерий, грибов (*биологическая*) и т. д. Некоторые виды деструкции характерны для всех типов полимеров (такие, как механо-, термо-, фотохимическая и др.), другие — только для определенных типов полимеров (например, гидродлитическая деструкция характерна для большинства гетероцепных полимеров).

В отдельных случаях полимер претерпевает какой-то определенный вид деструкции, но значительно чаще при эксплуатации изделий из полимерных материалов практически невозможно расчленить действие различных деструктирующих агентов. Например, при эксплуатации автомобильных шин действуют многие факторы одновременно: шина испытывает сильные и многократно повторяющиеся деформации, происходит разогревание резины, на нее действуют свет и кислород воздуха.

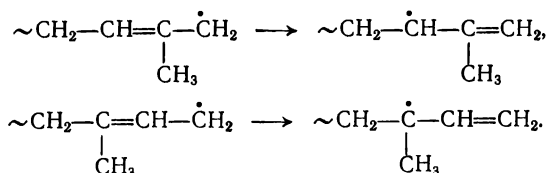
В большинстве случаев деструкция полимеров протекает как типичная макромолекулярная реакция, так как после разрыва любой связи в основной цепи макромолекула распадается на две самостоятельные кинетические единицы. Поэтому разрушение даже незначительного числа молекулярных цепей приводит к резкому снижению молекулярной массы полимера.

6.3.1. Механодеструкция

При механических воздействиях на полимер вследствие неравномерного распределения напряжений в образце отдельные участки полимерных цепей испытывают напряжения, превышающие прочность химических связей, в результате чего макромолекула разрушается. Такой разрыв химической связи независимо от природы полимера приводит к образованию активных макрочастиц, имеющих природу либо свободных радикалов, либо ионов, либо ион-радикалов. Чаще всего деструкция протекает по радикальному механизму. Например, в случае механодеструкции полиизопрена образуются макрорадикалы:



Эти макрорадикалы могут изомеризоваться в более стабильные с меньшей локализацией электронного облака:



При механической обработке полимера в инертной среде образующиеся макрорадикалы могут рекомбинировать, при этом средняя молекулярная масса полимера остается неизменной или даже наблюдается структурирование полимера. Если же полимер испытывает механические воздействия в присутствии окислителей или других реагентов, способных превращать свободные радикалы в

стабильные частицы, то процесс механодеструкции приводит к резкому снижению молекулярной массы полимера.

Для каждого типа полимера существует определенный предел деструкции, т. е. в данных условиях обработки невозможно получить полимер с молекулярной массой ниже некоторого значения M_∞ . Молекулярную массу полимера через время τ после начала деструкции M_τ достаточно точно можно рассчитать по формуле:

$$M_\tau = (M_0 - M_\infty) e^{-k\tau} + M_\infty,$$

где M_0 — исходная молекулярная масса полимера; k — константа скорости механодеструкции, зависящая от химической природы полимера.

Ниже приведены значения M_∞ и k для некоторых полимеров:

	M_∞	k, c^{-1}
Поливинилацетат	11 000	0,0468
Полиметилметакрилат	9 000	0,1200
Полистирол	7 000	0,0945
Поливиниловый спирт	4 000	0,0237

Анализ приведенного основного уравнения механодеструкции показывает, что чем выше исходная молекулярная масса полимера M_0 , тем интенсивнее протекает его механодеструкция. Однако значения M_∞ не зависят от степени полимеризации исходного каучука. С понижением температуры интенсивность механодеструкции возрастает (рис. 67), что связано с меньшей подвижностью макромолекул. В результате релаксация напряжений при механическом воздействии на полимер затрудняется, и разрушение отдельных связей становится более вероятным.

Если механическая обработка полимера сопровождается термоокислительной деструкцией, кривая, выражающая зависимость интенсивности деструкции от температуры, проходит через минимум (рис. 68). Такой характер кривой обусловлен наложением двух противоположно действующих реакций. При повышении температуры скорость собственно механодеструкции падает (кривая 1), а при температуре около 80°C начинают развиваться

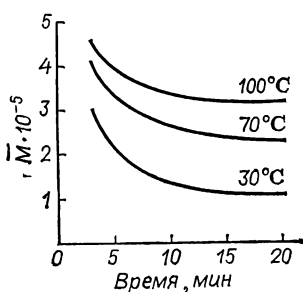


Рис. 67. Зависимость молекулярной массы каучука КР от продолжительности вальцевания при различных температурах.

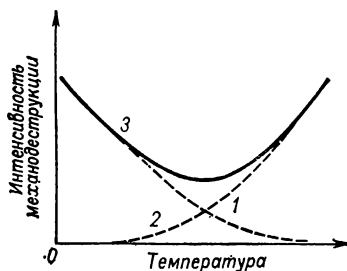


Рис. 68. Влияние температуры на интенсивность механодеструкции натурального каучука в среде воздуха:

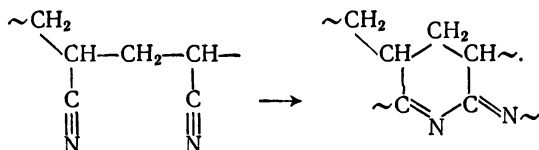
1 — скорость собственно механодеструкции; 2 — скорость термоокислительной деструкции; 3 — суммарная скорость деструкции.

процессы термоокислительной деструкции, ускоряющейся с повышением температуры (кривая 2). Суммарная скорость деструкции (кривая 3) проходит через минимум при температуре около 115 °С. С понижением молекулярной массы при механодеструкции меняются и физические свойства полимеров: увеличивается их пластичность, понижаются прочностные характеристики.

Степень деструкции каучука в процессе его переработки определяется не столько исходной молекулярной массой полимера, сколько температурными условиями переработки, скоростями сдвига, наличием и типом наполнителя. Например, переработка каучука в смесителях закрытого типа в отличие от вальцев характеризуется более низкими скоростями сдвига. Поэтому синтетический изопреновый каучук после смесителя имеет более высокую молекулярную массу (400 тыс.— 700 тыс.), чем после вальцев (200 тыс.— 400 тыс.).

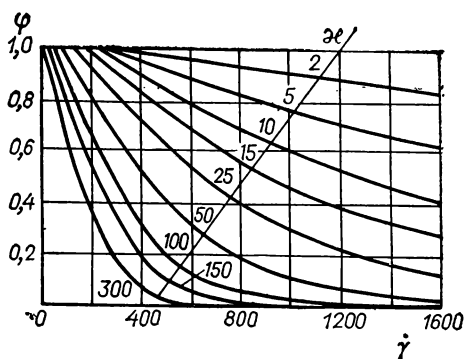
Присутствие наполнителей в резиновых смесях усиливает механодеструкцию каучука в резиносмесителе. При этом заметно ослабевает влияние исходного значения молекулярной массы каучука и наличия в нем геля на $\bar{M}_w$ после резиносмесителя. Так, для каучука СКИ-3, наполненного техническим углеродом, изменение исходной молекулярной массы от 750 тыс. до 1150 тыс. и содержания геля от 0 до 27 % приводит к значениям $\bar{M}_w = 520$ тыс. и 560 тыс. после резиносмесителя. Такие небольшие различия в молекулярной массе не могут оказать заметного влияния на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Не все каучуки в одинаковой мере подвержены механодеструкции. Например, изопреновый, бутадиен-стирольный, хлоропреновый (серного регулирования) каучуки в процессе переработки легко пластицируются. При механической обработке бутадиен-стирольного каучука в течение 35—50 мин при 115—145 °С его жесткость уменьшается от 35—20 Н до 4,5—3 Н. Бутадиен-нитрильные каучуки пластицируются труднее, особенно при повышенном содержании нитрильных групп, поскольку при нагревании возможна циклизация, приводящая к снижению гибкости полимерных цепей:



Изопреновые каучуки, как синтетический, так и натуральный, относятся к числу легко пластицируемых. Для таких каучуков в процессе механодеструкции наблюдается изменение полидисперсности. Это связано с тем, что разрывы цепей у концов макромолекул менее вероятны, чем в средней части цепи. Поэтому образцы, претерпевшие более 1—2 разрывов на молекулу, имеют близкую полидисперсность ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,75 \div 2,1$), несмотря на то

Рис. 69. Номограмма для определения параметра Φ при механодеструкции каучука СКИ-3.



что для исходного каучука СКИ-3 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,5 \div 4,0$. На рис. 69 приведена номограмма, позволяющая определить молекулярную массу $\bar{M}$ каучука СКИ-3 в интервале температур 70—140 °C в зависимости от исходной молекулярной массы $\bar{M}_0$, скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и параметра χ валцев. При этом использованы следующие обозначения:

$$\Phi = (\bar{M} - M_\infty)/(\bar{M}_0 - M_\infty),$$

$$\chi = (u_1 - u_2) h L \rho t / (2m),$$

$$\dot{\gamma} = (u_1 + u_2)/h,$$

где Φ — величина, обратная степени деструкции; $\bar{M}$ — молекулярная масса каучука за время t , за которое он претерпевает χ циклов деформирования; u_1 и u_2 — окружные скорости вращения валков; h — зазор между валками; L — длина рабочей части валков; m — навеска каучука; ρ — плотность каучука; T — температура.

Предельная молекулярная масса каучука СКИ-3 при его механодеструкции может быть определена по уравнению:

$$M_\infty = 7,94 \cdot 10^6 \cdot \dot{\gamma}^{-0,244} \exp(-2,3 \cdot 10^5/T^2).$$

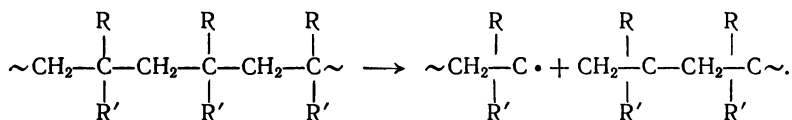
6.3.2. Термическая деструкция

Термическая деструкция полимеров протекает по радикальному механизму. В зависимости от природы полимера процессы термодеструкции характеризуются некоторыми особенностями. Такие полимеры, как поли- α -метилстирол, полиметилметакрилат, капрон в ходе термической деструкции разлагаются почти полностью до исходных мономеров (деполимеризация). Другие полимеры, например, полиизопрен, полиизобутилен, при термодеструкции дают лишь 20—30 % мономера, а в продуктах деструкции полиэтилена, полипропилена, полибутилена найдены лишь незначительные количества мономера (менее 2 %).

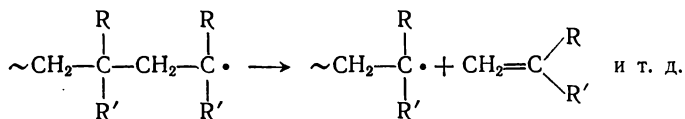
Термический распад гетероцепных полимеров, получаемых методом поликонденсации, носит более сложный характер. При этом полимер не может деполимеризоваться, так как структура повторяющегося звена не отвечает структуре исходных веществ. Поэтому при деструкции таких полимеров выделяются различные низкомолекулярные продукты: метан, этан, этилен, а также соединения, содержащие гетероатомы.

Характер распада полимера зависит от его химической природы. Наиболее легко деполимеризуются полимеры, при образовании

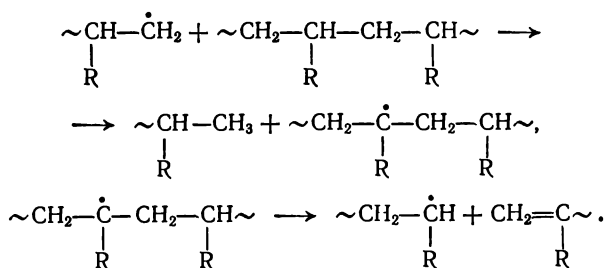
которых тепловой эффект сравнительно невелик. Например, при полимеризации метилметакрилата тепловой эффект реакции составляет 46,2 кДж/моль, тогда как при полимеризации этилена он равен 92—94 кДж/моль. В соответствии с этим полиметилметакрилат деполимеризуется легко, а полиэтилен не способен к деполимеризации. При термической деполимеризации наиболее медленным этапом процесса является первичный распад макромолекулы с образованием двух свободных радикалов:



При отсутствии в макромолекулах подвижных атомов водорода образовавшиеся свободные макрорадикалы легко деполимеризуются дальше с последовательным отщеплением молекул мономера:



Если полимер содержит подвижные атомы водорода, то более активные свободные радикалы с неспаренным электроном на метиленовой группе легко вступают в реакции переноса цепи через полимер:



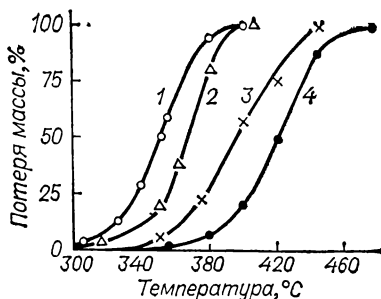
И поэтому при термической деструкции ненасыщенных эластомеров наряду с газообразными продуктами образуются твердые сшитые материалы.

В последние годы высокотемпературная деструкция эластомеров используется как метод утилизации отработанной резины. Применяя крекинг и пиролиз резины в отсутствие или при недостатке кислорода, удается разрушить вулканизированный каучук с образованием низкомолекулярных углеводородов, используемых в качестве химического сырья или как топливо.

Характерно, что вулканизаты каучуков разлагаются при более низких температурах, чем каучуки. Обычно пиролиз резин начинается при температурах 300 °С и выше. Продукты пиролиза рези-

Рис. 70. Потери массы при нагревании полимеров в вакууме в течение 30 мин:

1 — полиизопрен; 2 — полиизобутилен; 3 — бутадиен-стирольный каучук; 4 — полибутадиен.



ны можно подразделить на газообразные (водород, метан, низшие олефины, CO , CO_2 и др.), жидкие (изопрен, стирол, динентен и другие ненасыщенные соединения) и твердые (сшитые полимерные продукты, наполнители, оксиды металлов и т. д.). Состав продуктов пиролиза и крекинга зависит как от типа каучука, так и от условий термодеструкции и составляет примерно: 12 % газообразных, 35—52 % жидких и 36 % твердых продуктов.

Пиролиз резины может проводиться в среде углеводородных масел, в восстановительной, окислительной, паровой средах, в расплавах солей, действующих каталитически, в псевдоожигенном слое и т. д. В каждом отдельном случае достигается повышение выхода отдельных продуктов пиролиза.

Из каучуков общего назначения наиболее легко термодеструктируются полиизопрен и полиизобутилен. Для них, как видно из рис. 70, при температуре 350 °C наблюдается 50 %-ная потеря массы.

В полибутадиене и бутадиен-стирольных каучуках при этой температуре только начинается пиролиз. Каучуки, содержащие силоксановые группировки, при температурах около 400 °C образуют около 10 % газообразных продуктов. Полисульфидные каучуки, содержащие значительное количество дисульфидных связей, легко деструктируются уже при температурах около 220—240 °C, а при температурах 260—280 °C они теряют 50—70 % массы.

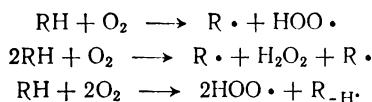
Несмотря на возможность получения ценного сырья из утильной резины, пиролиз не нашел пока широкого практического применения. Это обусловлено невысоким качеством продуктов пиролиза, а также высокой себестоимостью процесса, который достигает окупаемости только при мощности 100 тыс. т в год, что требует серьезных организационно-технических мероприятий по сбору, перевозке и складированию изношенных резиновых изделий.

Регулируемая частичная термическая деструкция каучуков применяется как метод повышения пластичности эластомера, а также с целью снижения молекулярной массы полимера, если он используется для получения клеев.

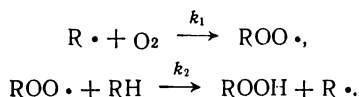
6.3.3. Термоокислительная деструкция и стабилизация полимеров

Термоокислительная деструкция карбоцепных полимеров RH протекает по цепному механизму, и в общем виде может быть представлена следующими элементарными процессами.

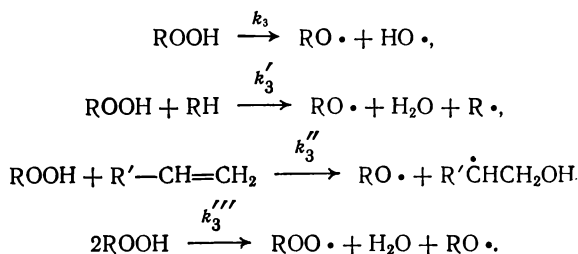
Инициирование:



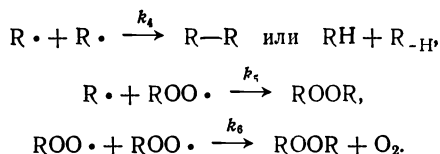
Рост цепи:



Вырожденное разветвление цепей:



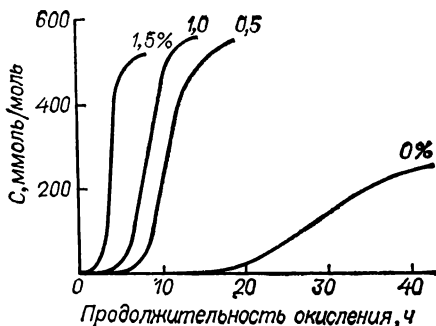
Обрыв цепей:



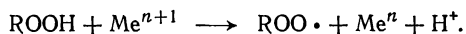
В нашей стране кинетические аспекты термоокислительной деградации полимеров успешно развиваются школой Эмануэля. Можно отметить, что кинетика радикальных реакций в массе полимера существенно отличается от процессов газо- и жидкофазного окисления углеводородов. Так, константа скорости отрыва атома водорода метильным радикалом в полимерах на 3—4 порядка меньше, чем в соответствующих газофазных реакциях, и это приводит к увеличению энергии активации реакций на 20—25 кДж/моль. Присоединение O_2 к алкильным радикалам с образованием $\text{RO} \cdot$, протекающее в газовой и жидкой фазах практически без энергии активации, для макрорадикалов в твердой матрице требует энергии активации около 40 кДж/моль.

Кроме того, вследствие особенностей физической структуры твердый полимер является кинетически неоднородной системой. Одна и та же реакция в областях с различной степенью упорядоченности протекает с различными скоростями. Так, снижение конформационной подвижности полипропилена при его ориентации приводит к уменьшению количества поглощаемого кислорода и выхода гидропероксида.

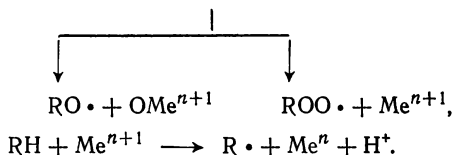
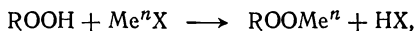
Рис. 71. Нарастание количества связанного кислорода $\bar{C}$ при окислении натурального каучука при 120 °С в присутствии различных количеств стеарата железа.



На скорость окисления каталитическое воздействие оказывают соли металлов переменной валентности (рис. 71). Поэтому содержание солей Fe, Co, Mn, Cu в количестве 10^{-3} — 10^{-4} % заметно ускоряет окисление полимеров. Действие металлов переменной валентности связано с их способностью активизировать распад гидропероксидов:



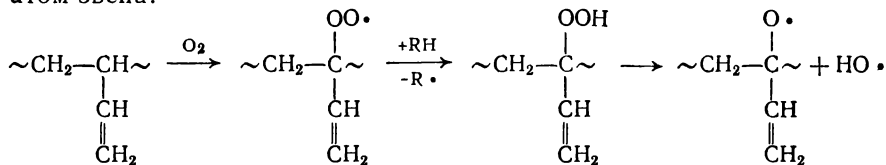
Возможно также образование металлоорганических соединений с последующим их распадом или непосредственное восстановление иона металла макромолекулой:



Поэтому каучук в процессе синтеза должен быть полностью освобожден от остатков солей металлов переменной валентности. Чтобы предотвратить каталитическое воздействие металлов рекомендуют вводить в каучук вещества, образующие достаточно устойчивые комплексы с этими ионами.

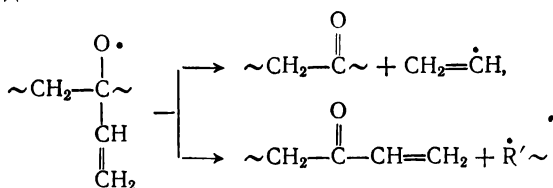
В качестве активаторов процессов окисления могут выступать примеси веществ, способных взаимодействовать с полимером по радикальному механизму (меркаптаны, дисульфиды и др.).

Ненасыщенные каучуки особенно легко окисляются при повышенных температурах, причем при наличии в полимере 1,2-звеньев в первую очередь кислородом атакуется второй углеродный атом звена:

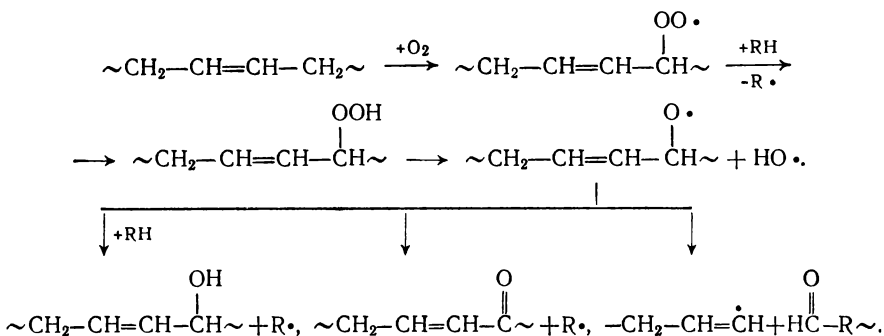


Образовавшиеся алкоксирадикалы либо участвуют далее в окислении, либо взаимодействуют с макромолекулами, продолжая цепи окисления, либо стабилизируются с образованием новых

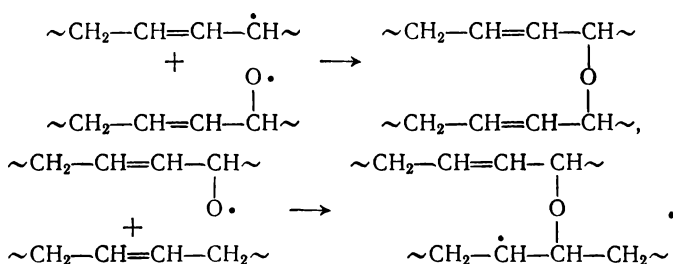
активных радикалов:



В 1,4-звеньях полимеров диенов наиболее активен в окислении метиленовый водород в β -положении:



Наряду с распадом макромолекулы происходит и сшивание цепей, например, вследствие рекомбинации макрорадикалов или их взаимодействия с двойными связями макромолекул:

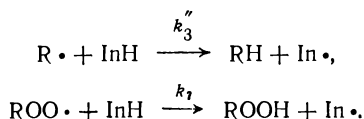


Соотношение между числом актов распада и структурирования зависит от строения полимера. Например, для полиизопрена преобладают реакции распада, а для полибутадиена — сшивание цепей.

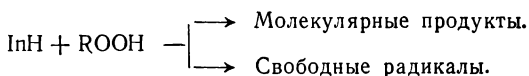
Учитывая, что развитие цепи окисления сопряжено с цепными радикальными реакциями, можно затормозить и полностью предотвратить их протекание введением специальных добавок — ингибиторов, или *противовостарителей (стабилизаторов)*. В основе действия ингибиторов лежат следующие процессы.

1. Взаимодействие ингибитора InH с алкильным или пероксидным радикалом, в результате чего исключается как линейное

развитие кинетической цепи, так и разветвление цепной реакции окисления полимера:



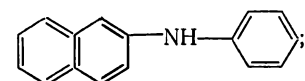
2. Разрушение образовавшихся гидропероксидных групп:



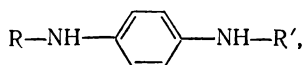
3. Снижение скорости иницирования цепей окисления, в том числе и цепей разветвления.

Большинство ингибиторов, относящихся к классам фенолов и ароматических аминов, сравнительно легко отдают атом водорода от —ОН или —NH-группы. Образующийся при превращении ингибитора свободный радикал должен быть стабильным, не способным продолжить цепь окисления. Трудность в выборе ингибитора состоит в том, что он должен с большей скоростью реагировать с полимерными радикалами, чем с кислородом.

К числу распространенных промышленных стабилизаторов относятся вторичные ароматические амины, ингибирующие реакции, иницируемые гидропероксидными радикалами:



нафтам-2-фенил-β-нафтиламин.



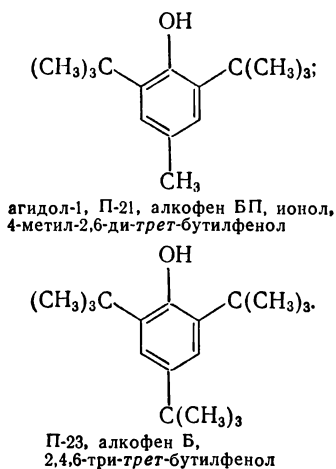
где R и R' — алкильные или арильные радикалы. Если R и R' = C₆H₅ — диафен ФФ (ДФФД), N, N'-дифенил-п-фенилендиамин.

Стабилизаторы аминного типа способны пассивировать металлы переменной валентности, при этом диарилпроизводные фенилендиамина более эффективны, чем арилалкильные. Последние при содержании в алкильном заместителе шести и менее атомов углерода легко вымываются водными растворами.

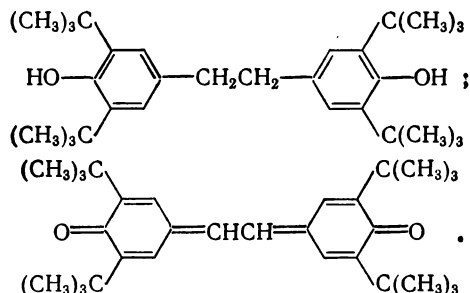
Недостатки этих стабилизаторов заключаются в том, что продукты их превращения окрашивают материалы в темный цвет и обладают такими токсическими свойствами, которые не позволяют использовать их в изделиях пищевой и медицинской промышленности. Эти ингибиторы при повышенных дозировках и высоких температурах могут действовать как инициаторы процессов окисления.

Другую группу эффективных промышленных стабилизаторов составляют пространственно затрудненные фенолы. В отличие от ароматических аминов они ингибируют процессы, иницируемые не только гидропероксидными радикалами, но также и

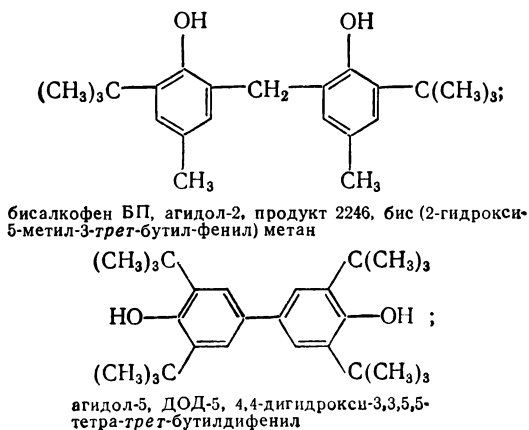
радикалами $R\cdot$ и $RO\cdot$. Типичные представители этого класса ингибиторов:

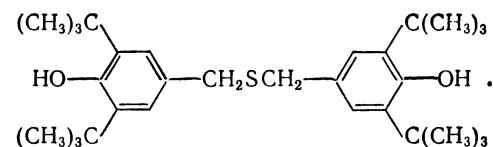


В процессе ингибирования исходные фенолы образуют хинон-метидные структуры или стильбенхиноны, являющиеся «ловушками» свободных радикалов:



Из стабилизаторов типа бисфенолов наиболее эффективны следующие:



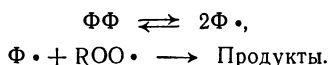


ТБ-3, бис (4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил) сульфид

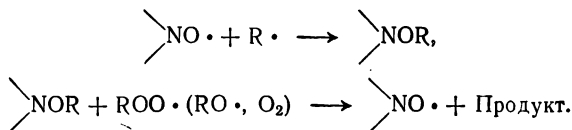
Наряду с этими широко известными стабилизаторами менее распространены ингибиторы, действующие по рекомбинационному механизму:



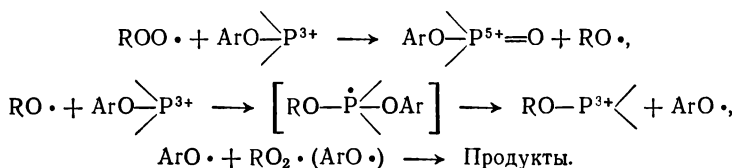
К числу ингибиторов такого типа относятся стабильные радикалы (нитрокисильные, фенокисильные и др.), а также соединения, способные образовывать свободные радикалы в процессе распада, например 1,2-бис(*n*-диметиламинофенил)-1,2-дифталонилэтан (ФФ). Ингибирующее действие последнего обусловлено наличием равновесия



Нитрокисильные радикалы способны многократно обрывать цепи окисления за счет регенерации, например, по схеме:



К числу перспективных стабилизаторов относятся ароматические фосфиты, механизм действия которых описывается схемой:



Таким образом, исходный фосфит окисляется макрорадикалом до фосфата, кроме того фосфит внедряется в макромолекулярный фрагмент с элиминированием фенокисильного радикала.

Органические фосфиты не только обрывают цепи окисления полимера, но и активно взаимодействуют с активными функциональными группами и молекулярными продуктами распада (пероксиды, карбонильные группировки, локальные и сопряженные двойные связи и т. д.). Это способствует одновременному улучшению комплекса свойств материала.

Повысить эффективность защиты полимеров от старения позволяет явление *синергизма*, суть которого заключается в том,

что тормозящее действие смеси двух ингибиторов превышает суммарное действие каждого из них в отдельности. Все синергические смеси стабилизаторов подразделяют на 5 групп:

1) оба ингибитора взаимодействуют с $\text{RO}_2\cdot$ (например, ароматические амины и фенолы);

2) один из ингибиторов реагирует с пероксидными радикалами $\text{RO}_2\cdot$, а другой — с алкильными радикалами (хиноны и нитроксильные радикалы);

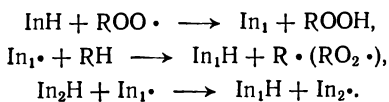
3) один из ингибиторов реагирует с радикалами, а другой разрушает гидропероксиды (фосфор-, серусодержащие соединения);

4) один взаимодействует с радикалами или гидропероксидом, а другой снижает скорость инициирования окисления цепей, включая скорость реакции вынужденного разветвления (к числу последних ингибиторов относятся вещества, связывающие металлы или выступающие в роли УФ-абсорберов);

5) смесь ингибитора, реагирующего с радикалами или разрушающего гидропероксид, с веществом, которое само по себе не тормозит процесс окисления.

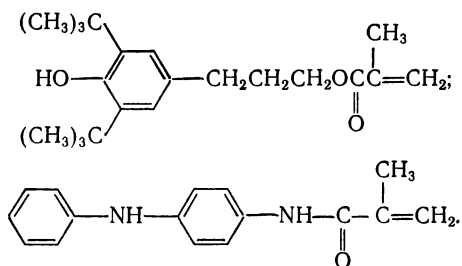
Часто наблюдается эффект автосинергизма, когда продукты окисления ингибитора образуют синергическую смесь с исходным противостарителем. Например, автосинергизм проявляют замещенные *p*-фенилендиамины и пирокатехины, реагирующие с $\text{RO}_2\cdot$ с образованием продуктов хиноидной структуры, выступающих в роли акцепторов алкильных радикалов.

Эффект синергизма может быть связан с различными факторами: физическими, когда усиление стабилизирующего действия обусловлено изменениями в растворимости, диффузии компонентов и т. п., кинетическими, когда применяемые ингибиторы воздействуют на скорости отдельных стадий процесса окисления, и химическими. Например, синергизм действия смесей различных фенолов и ароматических аминов с пространственно затрудненными фенолами объясняется восстановлением более активного ингибитора In_1H за счет переноса водорода к его радикалу $\text{In}_1\cdot$ от молекулы менее активного ингибитора In_2H :



В последние годы все больший интерес вызывают *высокомолекулярные стабилизаторы*. Одну группу таких ингибиторов составляют олигомеры и полимеры, вводимые на стадии переработки. Они должны хорошо совмещаться с полимером и не вымываться из него водой и растворителями. Другой подход к высокомолекулярным ингибиторам реализуется при введении в полимерную цепь фрагментов, способных осуществлять ингибирование. Создание в макромолекулах ингибирующих центров может осуществляться как при синтезе полимера путем использования соответствующих мономеров, так и путем введения фрагментов противостарителя в уже готовые макромолекулы.

Например, в качестве мономеров при синтезе высокомолекулярных соединений можно использовать производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола или ароматических аминов:



Введение в изопреновый каучук *p*-нитрозодифениламина (ПНДФА) приводит к получению полимера, содержащего остатки химически связанного ароматического амина. Такой модифицированный каучук не требует дополнительной стабилизации.

Глава I

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

1.1. СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В промышленном производстве синтетических каучуков в подавляющем большинстве случаев используются полимеризационные процессы, которые можно представить единой принципиальной схемой: подготовка исходных компонентов → полимеризация → выделение и обработка полимера.

Технологическое оформление всех стадий процесса должно обеспечивать максимальный выпуск продукта с единицы реакционного объема при минимальных затратах на сырье, капитальные вложения, энергетику и т. д. Кроме этого общего для всей химической технологии подхода при получении каучуков и других полимеров важнейшее значение имеет комплекс свойств получаемого продукта, определяемый химическим строением и структурой полимера. Поэтому в технологии синтеза каучуков кинетические особенности процессов, от которых зависит производительность оборудования, нельзя рассматривать в отрыве от достигаемых молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры полимера. Решение этих двух взаимосвязанных задач осуществляется правильным выбором условий, применяемых на каждой стадии процессов, и их аппаратным оформлением.

Первая стадия процесса — подготовка исходных компонентов — включает обычно приготовление растворов (реже — эмульсий или суспензий) определенных концентраций и их дозирование в полимеризационные аппараты *. Протекающие при этом процессы дозирования, растворения, фильтрования, подогрева (или охлаждения) и т. д. обычно не имеют каких-либо отличительных особенностей и могут оснащаться типовой химической аппаратурой.

На второй стадии процесса происходит образование высокомолекулярного вещества — каучука, и характерные для химической технологии условия встречаются сравнительно редко, поэтому типовые аппараты применимы только в отдельных производствах малотоннажных каучуков. В большинстве случаев значительная вязкость реакционной среды, большие тепловыделения

* Процессы очистки мономеров, растворителей и других материалов полимеризационной системы, как правило, составляют отдельный технологический цикл и не входят в стадию подготовки компонентов.

(700—3900 кДж/кг мономера), возможность налипания полимера на стенки оборудования и т. д. придают специфику протекающим процессам массо- и теплообмена, что требует использования специальных видов оборудования.

В основе теории расчета полимеризационных аппаратов лежит макрокинетика, изучающая протекание химических реакций, осложненных процессами переноса вещества и теплоты. Поскольку температура процесса сильно и по-разному влияет на скорости различных реакций, протекающих при образовании полимера, конструкция аппаратов должна обеспечивать возможность строгого поддержания заданного температурного режима, а также работоспособность оборудования в достаточно широком интервале режимов.

В ходе превращения мономера в каучук происходят разнообразные и часто многоступенчатые *процессы массо- и теплопереноса*, такие, как диффузия мономера к активным центрам, перераспределение образующихся макромолекул, локальное (за счет экзотермичности реакции) и объемное (за счет диссипации энергии вязкого трения при перемешивании) выделение теплоты, ее отвод из системы и т. д. Поэтому при анализе процессов полимеризации и их моделировании важно сочетать теоретические и практические обобщения как по процессам переноса на молекулярном уровне, так и по процессам конвективного массо- и теплообмена для реактора в целом.

1.2. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Процессы полимеризации при получении синтетических каучуков в зависимости от способа инициирования, природы мономера, желаемой микроструктуры полимера и т. д. осуществляют в разных условиях.

Полимеризация в массе мономера была использована при получении первого синтетического каучука СКБ и до настоящего времени сохранилась в газофазном варианте. При этом мономер (бутадиен) находится в газовой фазе, а образование полимера начинается и развивается на катализаторной пасте (на основе щелочных металлов), в результате чего на всем протяжении процесса система остается двухфазной. Теплота полимеризации отводится с помощью выносных теплообменников, в которых охлаждается циркулирующий в системе мономер. Существенными недостатками процесса являются его периодичность, сложность операций по дезактивации катализатора и доработке каучука, низкий уровень механизации и отсутствие автоматизации. Получаемый каучук имеет нерегулярную микроструктуру и недостаточно высокие физико-механические показатели. Вследствие этого газофазная полимеризация является морально устаревшим процессом и используется в очень ограниченном масштабе.

В последние годы основным способом получения синтетических каучуков в нашей стране стала *полимеризация в растворе*.

В большинстве промышленных систем используются растворители, в которых хорошо растворяются исходный мономер (или смесь мономеров) и образующийся полимер. Реакционная масса сохраняет гомогенность в течение всего процесса, и по мере превращения мономера в полимер ее вязкость значительно возрастает. Получаемый раствор — *полимеризат* кроме растворителя и каучука содержит остатки катализатора и незаполимеризовавшегося мономера, поэтому выделение каучука связано с дезактивацией катализатора и отгонкой растворителя и мономера. Особенности процесса являются высокая вязкость реакционной среды, что затрудняет отвод теплоты полимеризации, и возможное налипание полимера на стенки реактора. Реже используют вариант растворной полимеризации, при котором полимер не растворяется в используемом растворителе, и полимеризат представляет собой суспензию твердого или набухшего полимера. Вязкость такой системы оказывается ниже, чем в первом случае, что облегчает теплосъем и позволяет повысить содержание полимера в суспензии. Это снижает энергозатраты при последующем выделении полимера и регенерации растворителя.

Значительное распространение в отечественной промышленности СК имеет *полимеризация в водной эмульсии*, в ходе которой исходная грубодисперсная эмульсия мономеров превращается в коллоидную дисперсию полимера (*латекс*) с размерами частиц от 30 до 300 нм. Низкая вязкость реакционной среды позволяет сравнительно легко отводить теплоту полимеризации, но довольно сложными и энергоемкими оказываются процессы отгонки незаполимеризовавшихся мономеров и выделения каучука из латекса. Вместе с тем эти затраты оказываются значительно ниже, чем при выделении каучуков из раствора и регенерации растворителя. Поэтому в целом каучуки, полученные путем эмульсионной полимеризации, имеют более низкую себестоимость, чем растворные. Получаемый каучук обычно загрязнен остатками эмульгатора и неорганических солей, кроме того, радикальный механизм полимеризации не позволяет синтезировать каучуки регулярной структуры.

Крупнотоннажные процессы растворной и эмульсионной полимеризации осуществляются, как правило, по непрерывной схеме в каскаде реакторов, работающих в режиме, близком к режиму идеального смешения, тогда как работа всего каскада приближается к режиму аппаратов идеального вытеснения. Увеличение объема полимеризаторов снижает удельные затраты на производство единицы продукции, причем чем выше уровень автоматизации, чем ближе к оптимальным условия проведения процесса, тем выше оказывается экономически наиболее целесообразная мощность единичного агрегата. Но с ростом объема реактора усложняются проблемы перемешивания и особенно отвода теплоты реакции, и в настоящее время обычно используются полимеризаторы объемом 16—20 м³.

1.3. ТЕПЛООБМЕН ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Одним из наиболее интенсивных способов отвода теплоты из реакционного объема является испарение части мономера или растворителя с конденсацией их в выносном холодильнике и возвращением в аппарат. Однако испарение из высоковязких сред сопровождается сильным пенообразованием, что затрудняет реализацию этого интересного метода в промышленном масштабе.

Если можно избежать пенообразования (например, при получении этилен-пропиленовых каучуков в жидком пропилене) или удастся подавить его введением пеногасителей, то отвод теплоты за счет испарения представляется весьма перспективным.

Для непрерывного процесса полимеризации тепловой баланс для любого аппарата каскада можно записать в виде:

$$Q_p + Q_N = Q_M + Q_F, \quad (1)$$

где Q_p — теплота полимеризации; Q_N — диссипация энергии вязкого течения при перемешивании; Q_M — теплота, расходуемая на нагревание поступающих продуктов до температуры в реакторе; Q_F — теплота, отводимая через поверхность теплообмена.

$$Q_p = G_p [M] \Delta X r_p, \quad (2)$$

$$Q_M = G_p c_p (t_p - t_{вх}), \quad (3)$$

$$Q_F = F \alpha (t_p - t_{ст}), \quad (4)$$

где G_p , c_p — количество и теплоемкость подаваемой в аппарат реакционной массы; $[M]$ — концентрация мономера; ΔX — приращение степени превращения (конверсии) мономера в аппарате; r_p — теплота полимеризации мономера; α — коэффициент теплоотдачи от реакционной массы к стенке; F — поверхность теплообмена; t_p , $t_{вх}$, $t_{ст}$ — температуры в реакторе, входящей реакционной массы и стенках аппарата.

Следовательно, на эффективность отвода теплоты оказывают влияние как технологические факторы (температурный режим, скорость полимеризации, концентрация мономера и т. п.), так и конструктивные характеристики оборудования (F , α , Q_N). Зная эти параметры процесса, можно оценить роль каждого члена уравнения и сделать определенные выводы.

Количество выделившейся в аппарате теплоты за счет реакции полимеризации зависит прежде всего от величин ΔX и $[M]$, так как количество подаваемых продуктов обычно задано объемом аппаратов каскада, а значение r_p для данной системы постоянно. С точки зрения упрощения операций дегазации и уменьшения затрат на регенерацию мономера процессы целесообразно проводить до максимально достижимой степени превращения, ограничиваемой либо качеством получаемого полимера, либо кинетическими закономерностями процесса полимеризации. Как правило, в каскаде полимеризаторов приращение конверсии ΔX убывает от первого аппарата к последнему главным образом из-за снижения концентрации мономера. Для более равномерного распределения тепловой нагрузки по аппаратам каскада иногда оказывается целесообразным осуществлять дробную подачу мономера в систему.

Для создания высокопроизводительных полимеризационных процессов необходимо обеспечить на выходе из каскада полимеризаторов как можно более высокую концентрацию полимера в реакционной массе. Однако с ее ростом существенно увеличивается вязкость системы, что особенно характерно для растворов гибкоцепных полимеров, какими являются каучуки, и предельно допустимая вязкость достигается при концентрациях полимера в растворе 11—13 %. Учитывая высокую конверсию мономеров, исходная концентрация мономеров $[M]$ в растворе, подаваемом на полимеризацию, не превышает 15 % (масс.). В эмульсионных системах концентрация мономеров в исходной реакционной массе значительно больше [30—50 % (масс.)].

При отводе теплоты через поверхность теплообмена большое значение имеет разность температур $t_p - t_{ст}$, которая часто ограничивается условиями процесса полимеризации, возможностью высаживания полимера на охлаждаемых поверхностях, экономическими соображениями. В зависимости от температуры полимеризации t_p используют различные хладоагенты:

50 ÷ 80 °C	Промышленная вода
10 ÷ 50 °C	Охлажденная вода, рас- сол
0 ÷ 10 °C	Рассол, аммиак, пропан
-80 ÷ -100 °C	Этилен

Однако при существующих конструкциях аппаратов, реализуемых гидродинамических режимах, определяющих величину α , и допустимых значениях $t_p - t_{ст}$ теплообмена через охлаждающие поверхности достаточно для отвода теплоты полимеризации только в случае мономеров с минимальными значениями r_p (например, стирола, изобутилена).

Отвод теплоты полимеризации за счет нагревания поступающей в аппарат охлажденной реакционной массы имеет большое значение для быстро протекающих процессов полимеризации. В принципе при достаточно большой разнице $t_p - t_{вх}$ процесс может быть переведен в *автотермический режим*, т. е. вся выделяющаяся в аппарате теплота тратится на нагревание поступающих продуктов, и охлаждение через теплообменную поверхность оказывается ненужным. При сравнительно низких температурах полимеризации разность $t_p - t_{вх}$ не может быть большой, и такой режим возможен только при очень низких значениях $[M]$ или ΔX .

В промышленности синтетического каучука оба способа теплоотвода используются в сочетании, причем наибольшее значение $t_p - t_{вх}$ характерно для первого аппарата каскада, где приращение конверсии мономеров самое большое и, следовательно, тепловыделение тоже является самым высоким по каскаду.

Важное значение имеет учет теплоты вязкого течения Q_N , зависящей от свойств реакционной массы и интенсивности перемешивания. С увеличением числа оборотов мешалки n возрастает количество выделяемой в аппарате теплоты, и в то же время ин-

тенсифицируется теплообмен через охлаждающую поверхность, но значительно в меньшей мере:

$$Q_N \approx An^a; \quad Q_F \approx Bn^b,$$

где A, B — коэффициенты пропорциональности, $a \approx 2 \div 3$; $b \approx 0,35 \div 0,65$.

В этой связи работа полимеризатора целесообразна не при любых режимах. На рис. 72 схематически показано изменение соотношения слагаемых уравнения теплового баланса для различных скоростей перемешивания (при двух значениях Q_p). Понятно, что процесс будет протекать без повышения температуры при условии:

$$\Delta Q = (Q_F + Q_M) - (Q_p + Q_N) \geq 0.$$

Автотермический режим в данных системах не может быть реализован, так как $Q_M < Q_p$, и отвод теплоты через теплообменную поверхность необходим. При более высоких значениях Q_p (кривая 2) данный аппарат не может быть использован ни при каких скоростях перемешивания, так как $\Delta Q < 0$. При меньших значениях Q_p (кривая 1) реактор обеспечивает отвод теплоты в интервале скоростей перемешивания $n_1 \div n_2$, когда $\Delta Q \geq 0$, при этом можно найти оптимальную частоту вращения мешалки n_0 , когда ΔQ достигает максимального значения.

По экономическим соображениям целесообразно работать при частотах вращения мешалки, меньших, чем n_0 . Обозначим через N_0 энергозатраты на перемешивание при числе оборотов n_0 , а через Q и N — количество отводимой теплоты и энергозатраты при любом значении n . Для условий, когда коэффициент теплоотдачи α близок к коэффициенту теплопередачи через стенку аппарата (в реальных полимеризаторах это близко к истине), справедливо соотношение:

$$\frac{Q}{N_0} = \frac{1}{b} \left(\frac{N}{N_0} \right)^b - \frac{N}{N_0}, \quad (5)$$

где $b \approx 0,22$ для турбулентного режима и $b \approx 0,17$ для ламинарного режима.

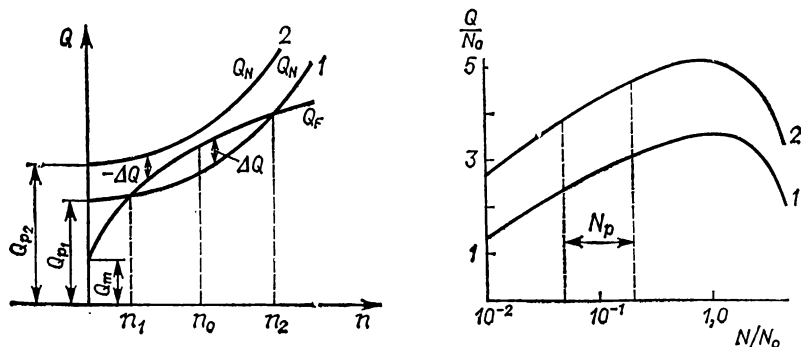


Рис. 72. Влияние числа оборотов мешалки n на тепловой баланс полимеризатора.

Рис. 73. Зависимость относительного теплосъема Q/N_0 от относительных затрат энергии на перемешивание N/N_0 для турбулентного (1) и ламинарного (2) режимов. N_p соответствует интервалу $N/N_0 = 0,05 \div 0,20$.

Графическая зависимость Q/N_0 от N/N_0 (рис. 73) показывает, что величина Q/N_0 незначительно уменьшается вплоть до значений $N = (0,05 \div 0,20)N_0$, следовательно, можно во много раз снизить энергозатраты на перемешивание без заметного уменьшения эффективности теплообмена.

Для реакторов большого объема технологическая задача отвода теплоты полимеризации обычно решается увеличением поверхности теплообмена. Для интенсификации процесса теплоотвода необходимо циркуляционное движение реакционной массы с обязательным обтеканием встроенных трубчатых теплообменных элементов. При этом следует учитывать, что при поперечном обтекании труб коэффициент теплоотдачи в 4—5 раз выше, чем при продольном.

1.4. ВЫДЕЛЕНИЕ КАУЧУКОВ

В типовых процессах синтеза каучуков выходящая из последнего полимеризатора каскада реакционная масса представляет собой либо раствор (полимеризат), либо латекс, и в обоих случаях кроме полимера и разбавителя содержит незаполимеризовавшийся мономер, компоненты каталитического комплекса (или иницилирующей системы) и т. д. Поэтому при выделении каучука необходимо одновременно проводить дезактивацию катализатора, отмывку полимера от остатков катализатора, рекуперацию мономера, отделение полимера от растворителя или водной дисперсионной среды.

В ионных процессах полимеризации дезактивация катализатора обычно осуществляется путем введения в полимеризат соединений, разрушающих активные каталитические комплексы, а радикальные процессы прерываются добавлением в систему ингибиторов (стопперов).

Для выделения каучуков из растворов существует несколько приемов, из них наиболее важными являются:

1) осаждение полимера при добавлении в раствор жидкостей, не растворяющих каучук, с последующими процессами фильтрации, сушки каучука и разделения смеси растворителей и мономеров;

2) упаривание полимеризата до полного удаления из полимера всех летучих продуктов (главным образом, растворителя и мономера);

3) диспергирование полимеризата в горячей воде с одновременной подачей пара (водная дегазация); при этом летучие продукты удаляются в паровой фазе, а полимер остается в виде водной дисперсии, из которой затем выделяется и сушится. Метод водной дегазации является основным при получении синтетических каучуков полимеризацией в растворе.

При эмульсионной полимеризации сначала из реакционной массы отгоняют незаполимеризовавшиеся мономеры (дегазация латекса), и лишь затем выделяют каучук путем коагуляции латекса.

С физико-химической точки зрения процессы водной дегазации полимеризата и дегазации латекса имеют много общего, так как в обоих случаях имеют место сложные тепло- и массообменные процессы в многокомпонентных и многофазных системах полимер — углеводороды — вода — пар. Однако различное состояние исходных и конечных продуктов ставит разные технологические задачи и требует использования неодинакового оборудования.

Заключительные операции по выделению каучука из водной дисперсии для растворной и эмульсионной полимеризации почти идентичны.

Глава 2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Синтез каучуков в среде инертного растворителя имеет значительные достоинства с точки зрения гибкости управления процессом, скоростей реакций и возможностей теплоотвода. Эти методы нашли широкое применение для ионной и ионно-координационной полимеризации, ибо только в неполярных средах возможно образование стереорегулярных полимеров. Вследствие высоких скоростей ионных реакций даже при значительных разбавлениях мономера растворителем суммарная скорость образования полимера остается достаточно высокой. Полимеризацией в растворе синтезируются наиболее массовые в нашей стране 1,4-*цис*-изопреновый (СКИ-3) и 1,4-*цис*-бутадиеновый (СКД) каучуки с использованием каталитических систем на основе галогенидов титана. Кроме того, ионная и ионно-координационная полимеризация в растворе используются для получения таких каучуков, как этилен-пропиленовый, бутадиен-стирольный (растворный), бутилкаучук и др.

2.1. ОПТИМИЗАЦИЯ, УПРАВЛЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При рассмотрении отдельного узла технологического процесса обобщенным критерием оптимизации является приведенный народнохозяйственный доход. Для производства каучука с заданными качественными показателями обычно используют два критерия: *производительность* применяемых аппаратов и полную технологическую *себестоимость* получаемого продукта.

Из трех основных узлов процесса получения каучука в растворе (подготовка исходных реагентов, полимеризация и выделение каучука) наиболее важным для оптимизации и управления является узел полимеризации, так как именно здесь формируются микроструктура и молекулярно-массовые характеристики полимера, обуславливающие его свойства. Даже в условиях идеального ведения процесса, т. е. при постоянстве температуры, равномерности

подачи всех реагентов, отсутствии градиентов концентраций и т. д., практически невозможно получить полимер со строго заданной молекулярной структурой. При имеющихся место колебаниях этих параметров в допустимых пределах разброс свойств каучука неизбежен.

В то же время узел полимеризации не лимитирует производительности процесса, так как чаще всего последняя ограничивается стадией выделения каучука или (реже) — приготовлением исходных реагентов. Поэтому производительность узла полимеризации поддерживается постоянной, и концентрация каучука в растворе стабилизируется на максимально возможном уровне, связанном с гидродинамическими свойствами растворов, конструкциями аппаратов и возможностями выделения каучука. Следовательно, для узла полимеризации остается один частный критерий оптимизации — минимум суммы переменных составляющих себестоимости каучука, вносимых на данном этапе процесса.

Таковыми составляющими являются: затраты на катализатор, потери мономера с образующимися димерами, а также на стадии очистки рециркулирующих мономеров, энергозатраты на охлаждение исходных продуктов. С учетом этих составляющих критерий оптимизации узла полимеризации имеет вид:

$$K = (b_1 G_k + b_2 G D + b_2 b_4 G (m_0 - \varphi) - b_3 c_p G T_0) / G \varphi, \quad (6)$$

где b_1 , b_2 , b_3 — стоимость катализатора, мономера и энергозатрат соответственно; b_4 — доля остаточного мономера, теряемого в рецикле; G_k , G — расходы катализатора и реакционной массы; m_0 — исходная концентрация мономера; D , φ — концентрации димеров и каучука в полимеризате; T_0 , c_p — температура и теплоемкость реакционной массы.

При установлении значений G_k и D в критерии необходимо учитывать определенные ограничения, в частности, концентрация переходного металла в каучуке и потери массы с олигомерами не должны превышать допустимых значений. Так же в допустимых пределах должны находиться входные параметры (m_0 , T_0) и выходные параметры: количественный φ и качественный — вязкость по Муни готового каучука.

Стабилизация основных входных параметров (концентрации, расхода, температура и т. д.) может осуществляться обычными средствами автоматического регулирования. Для более точной дозировки желательнее регулировать не абсолютный расход, а соотношения вспомогательных и основного входящих потоков.

Сложной задачей управления процессом полимеризации является поддержание температуры в заданных границах. Вследствие высоких тепловых нагрузок и сравнительно низких коэффициентов теплопередачи доля теплоты, отводимой хладагентом, сравнительно невелика. Поэтому регулирования температуры только изменением расхода хладагента недостаточно, и необходимо вспомогательное управляющее воздействие (например, дозировка раствора катализатора), включаемое при выходе текущего значения температуры из определенных пределов. В качестве второго

управляющего воздействия эффективно использовать температуру подаваемой шихты, что требует индивидуального охлаждения шихты для каждой батареи полимеризаторов.

Основным количественным показателем работы батареи полимеризаторов является концентрация каучука на выходе. Для ее регулирования также можно использовать несколько управляющих воздействий (желательно с коррекцией по показателю качества или с введением ограничений на температуру и дозировку катализатора).

Задача регулирования качественных показателей оказывается намного сложнее, так как ММР и микроструктура каучука определяются не только рядом измеряемых параметров (температура, концентрация, степень превращения мономеров и т. д.), но и неизмеряемыми возмущениями, и прежде всего флуктуацией микропримесей в составе поступающих потоков. В наиболее простых системах регулирования за измеряемый на потоке показатель качества принимается вязкость полимеризата (непосредственно зависящая от молекулярной массы каучука при постоянной его концентрации), и в зависимости от ее изменений варьруют или концентрацию катализатора, или температуру в полимеризаторах. Если в процессе применяется регулятор молекулярной массы, его расход может быть использован в качестве третьего воздействующего параметра. Подобные системы многоальтернативного регулирования качества полимера просты в реализации и при эксплуатации обеспечивают достаточную устойчивость процесса.

Все рассмотренные системы автоматического регулирования и управления процессом полимеризации базируются на использовании обычных локальных регуляторов, так как положенный в их основу алгоритм стабилизации не содержит сложных в вычислительном отношении операций. Более сложные алгоритмы реализуются с помощью ЭВМ в рамках *автоматизированных систем управления технологическими процессами* (АСУТП).

Более объективной и полной характеристикой качества каучука является функция ММР. Поэтому решение задачи получения полимеров с заданными свойствами в последние годы однозначно связывается с необходимостью контроля и регулирования их ММР. В промышленных условиях для оперативного анализа ММР образующегося каучука наиболее пригодны методы гель-хроматографии, дающие достаточно быстро (около 30 мин) полную характеристику молекулярных параметров полимера. Довольно большой объем вычислительной работы делает необходимым сочетание хроматографа с ЭВМ в составе АСУТП, успешно работающих в производствах ряда растворных каучуков.

При разработке АСУТП полимеризации в растворе необходима математическая модель процесса как для непосредственного использования в отдельных подсистемах (например, стабилизации параметров, оптимизации режимов процесса), так и для моделирования на ЭВМ различных алгоритмов управления и выбора наиболее эффективного из них. С помощью математических моделей

решается широкий круг задач: проектирование новых производств, быстрая и надежная оптимизация режима эксплуатации, предсказание влияния изменения условий, обнаружение и ликвидация узких мест, совершенствование системы автоматического регулирования и др. Моделирование связывает между собой все основные традиционные виды инженерной деятельности: исследование, проектирование и управление процессом.

Для построения *математической модели* сложного и недостаточно изученного процесса применимы эмпирические методы, позволяющие без выявления детальных кинетических закономерностей получить зависимости выходных данных от управляющих параметров (метод «черного ящика»). Такой путь моделирования применяется достаточно широко, но не позволяет существенно интенсифицировать процесс или оптимизировать качество продукта, так как получаемые зависимости справедливы лишь в узком интервале условий.

Более строгим и детальным является *кинетическое моделирование* полимеризации, основанное на точном знании механизма процесса с учетом основных элементарных стадий образования макромолекул: инициирования, роста цепи, различных вариантов обрыва и переноса цепи. Такие модели позволяют рассчитать ММР образующегося каучука в зависимости от всех входных параметров, включая даже параметры стадии приготовления катализатора. В то же время картина протекания химической реакции сильно усложняется одновременно идущими физическими процессами диффузии, массо- и теплопередачи, особенностями гидродинамического режима. Выявление воздействия этих факторов на химический процесс сложно и трудоемко, но только оно позволяет детально разобраться в физических и химических закономерностях его протекания. Поэтому использование кинетических моделей полимеризационных процессов весьма эффективно при исследовании их механизма, при разработке и совершенствовании технологии. Но в составе АСУТП применение таких моделей затруднено вследствие их сложности и значительного влияния упомянутых физических процессов на ММР полимера и параметры уравнений математической модели.

Более применимы на практике модели, составленные на основе формального описания кинетики непрерывного полимеризационного процесса по данным лабораторных исследований, занимающие промежуточное положение между эмпирическими и кинетическими моделями. Подобная модель разработана для процесса растворной полимеризации бутадиена и изопрена под действием катализаторов Циглера — Натта.

Исследование характера массообмена в промышленных полимеризаторах показало, что при малых концентрациях каучука их можно рассматривать как *реакторы идеального смешения*. Но при высоких концентрациях полимера, обычно достигаемых на практике уже в первом полимеризаторе каскада, они уже не являются реакторами идеального смешения, и для их описания необходимо

использовать диффузионную модель с переменными коэффициентами диффузии и эффективным сечением аппарата, зависящими от концентрации каучука в растворе. Такой подход позволяет описать наблюдаемые экспериментально зависимости, но для решения задач управления процессом мало пригоден из-за большого времени обчета на ЭВМ.

Поэтому для упрощения математической модели процесса использованы закономерности, характерные для реакторов идеального смешения, а в выражениях для скорости реакции полимеризации и внешнего теплосъема для i -го полимеризатора каскада применены среднеинтегральные значения температуры T_i^{cp} , концентрации мономера m_i^{cp} и полимера φ_i^{cp} . Зависимости этих величин от расхода реакционной смеси G установлены с помощью упомянутой диффузионной модели и имеют следующий вид:

$$T_i^{\text{cp}} = \frac{T_i + A_i T_{i-1}}{1 + A_i} \quad (7); \quad m_i^{\text{cp}} = \frac{m_i + A_i m_{i-1}}{1 + A_i} \quad (8);$$

$$\varphi_i^{\text{cp}} = m_0 - m_i^{\text{cp}} \quad (9); \quad A_i = \exp [-aV_i/(bG + V_i)], \quad (10)$$

где a , b — коэффициенты; m_0 — исходная концентрация мономера; V_i — эффективный объем полимеризатора.

Параметр A_i , значения которого меняются в пределах от 0 до 1, зависит от гидродинамических характеристик полимеризатора и отражает степень «близости» его к реактору идеального смешения.

Эффективный объем полимеризатора существенно зависит от концентрации каучука в растворе и значительно меняется от полимеризатора к полимеризатору, но в условиях стабильного протекания процесса в каждом отдельном реакторе величина φ_i во времени изменяется очень мало. Поэтому значения V_i принимают постоянными, но различными для каждого полимеризатора батареи.

Математическая модель процесса полимеризации включает в себя уравнения материального и теплового баланса для каждого из полимеризаторов батареи, отражающие взаимосвязь количественных характеристик процесса. Для полимеризации изопрена она включает как основные следующие уравнения материального баланса (по мономеру).

$$G(m_{i-1} - m_i) - V_i \rho r_i = 0, \quad (11)$$

где ρ — плотность реакционной среды; r_i — скорость реакции полимеризации.

$$r_i = k_i n_0 \sqrt{m_i^{\text{cp}}} \exp(-E/RT_i^{\text{cp}}), \quad (12)$$

где k_i — константа скорости реакции; n_0 — концентрация активных центров; E — энергия активации полимеризации.

$$k_i = K_0 \exp[-(K_1 \varphi_i^{\text{cp}})^{K_2}], \quad (13)$$

$$n_0 = \begin{cases} \alpha G_K / G - \beta & (\alpha G_K / G \geq \beta) \\ 0 & (\alpha G_K / G < \beta) \end{cases}, \quad (14)$$

где G_k — расход катализатора; K_0, K_1, K_2 — коэффициенты; α, β — коэффициенты, учитывающие активность катализатора и содержание микропримесей в реакционной смеси.

Уравнение теплового баланса:

$$V_i \rho q r_i - G c_p (T_i - T_{i-1}) - \frac{2u S G_{\text{хл}} c_{\text{хл}} (T_i^{\text{ср}} - T_{\text{хл}})}{2G_{\text{хл}} c_{\text{хл}} + u S} = 0, \quad (15)$$

где q — тепловой эффект реакции полимеризации; $c_p, c_{\text{хл}}$ — теплоемкости реакционной смеси и хладагента; $G_{\text{хл}}, T_{\text{хл}}$ — расход и температура хладагента; u — коэффициент теплопередачи; S — поверхность теплообмена.

Кроме количественных показателей процесса в математическую модель обязательно входят качественные характеристики каучука, в частности, его вязкость по Муни M^* и пластичность Pl^* . Эти свойства каучука определяются в основном концентрацией мономера и температурой в полимеризаторе:

$$M_i^* = \lambda_i (m_i^{\text{ср}})^{\gamma} \exp(H/T_i^{\text{ср}}), \quad (16)$$

$$Pl^* = \frac{P_0}{M_i^* - M_0} \exp(-B/T_i^{\text{ср}}), \quad (17)$$

где $\lambda, \gamma, H, B, P_0, M_0$ — коэффициенты.

При полимеризации изопрена на характер ММР каучука оказывают влияние дозировка регулятора молекулярной массы (водород) и содержание в реакционной среде примесей, способных участвовать в реакциях переноса и обрыва цепи. Концентрации водорода h_i и примесей ψ_0 входят в уравнение (16) через коэффициент λ_i :

$$\lambda_i = \lambda_0 / (1 + k_H h_i + k_{\psi} \psi_0), \quad (18)$$

где λ_0 — коэффициент; k_H, k_{ψ} — константы скорости переноса цепи на водород и примеси.

Расходование водорода по ходу процесса делает необходимым включение в математическую модель уравнения материального баланса по водороду для i -го реактора:

$$G(h_{i-1} - h_i) - k_H h_i V_i \rho = 0. \quad (19)$$

Наконец, в модели должны быть учтены реакции образования ди- и тримеров изопрена, которые в основном определяют потери изопрена на стадии выделения и потери массы. Так, для образования димера уравнение материального баланса имеет вид:

$$G(D_{i-1} - D_i) + r_{D_i} V_i \rho = 0, \quad (20)$$

где D_i — концентрация димера; r_{D_i} — скорость реакции димеризации.

$$r_{D_i} = (G_k/G) (K_{D_1} h_i + K_{D_2}) m_i^{\text{ср}} \exp(-E_D/RT_i^{\text{ср}}), \quad (21)$$

где K_{D_1}, K_{D_2} — коэффициенты; E_D — энергия активации реакции димеризации.

Аналогичный вид имеют уравнения для концентрации тримеров по аппаратам Tr_i , но с другими значениями коэффициентов K_{Tr_1}, K_{Tr_2} и энергии активации E_{Tr} .

Потери массы в готовом каучуке P_m определяются концентрацией димеров, тримеров и полимера на выходе из последнего (N -го) реактора батареи:

$$P_m = \frac{0,1D_N + T p_N}{\varphi_N} + d, \quad (22)$$

где d — константа.

Рассмотренная модель достаточно полно описывает все химические и физические процессы, происходящие при полимеризации изопрена, и в полном объеме входит в АСУТП на ряде предприятий промышленности синтетического каучука.

В зависимости от целей математического планирования меняется степень сложности используемых моделей. Так, для разработки алгоритмов стабилизации режимных параметров процессов успешно используется упрощенная модель. В более общем виде модель батареи полимеризаторов непрерывного действия должна включать кроме обычных уравнений баланса вещества и энергии уравнения перемешивания катализатора, динамики датчика температуры (в связи с его инерционностью) и т. п. Каждая модель отрабатывается применительно к конкретному промышленному процессу полимеризации, поэтому константы и коэффициенты в уравнениях должны быть идентифицированы по реальным данным.

АСУТП полимеризации бутадиена в производстве каучука СКД реализована для стабилизации качества продукции (вязкость каучука по Муни) путем варьирования соотношения компонентов каталитического комплекса. Использование АСУТП позволило вдвое снизить среднеквадратичное отклонение вязкости по Муни от заданного значения, повысить качество каучука при одновременном сокращении расхода сырья и энергоресурсов.

Вопросы оптимизации, управления и моделирования других стадий процесса растворной полимеризации (приготовление компонентов каталитического комплекса, дегазация и выделение каучука, регенерация возвратных мономера и растворителя) пока решены в значительно меньшей мере, чем для узла полимеризации. Постановка и решение задачи оперативного управления производством в целом, как состоящим из ряда взаимосвязанных процессов, необходимы для дальнейшего повышения экономической эффективности создаваемых автоматизированных систем управления на базе более мощных ЭВМ.

2.2. ВОДНАЯ ДЕГАЗАЦИЯ РАСТВОРНЫХ КАУЧУКОВ

Выделение каучуков из растворов с помощью горячей воды и пара является основным промышленным способом дегазации, так как имеет ряд достоинств, связанных с возможностью осуществления непрерывного процесса, эффективным удалением растворителя и остаточного мономера, а также хорошей транспортабельностью получаемой водной дисперсии каучука (*нульпы*). Основная

задача процесса состоит в наиболее полном освобождении каучука от растворителя при минимальных энергозатратах и сохранении молекулярно-массовых характеристик полимера.

Эффективность удаления растворителя из полимера зависит от размеров и пористости образующихся частиц каучука, температуры и давления в дегазаторе, продолжительности дегазации, а также гидродинамических условий в аппарате и пластоэластических свойств эластомера.

При диспергировании полимеризата в водной среде достигается образование частиц оптимальных размеров и пористости и предотвращается слипание и агломерация образующейся крошки. Из соображений интенсивности удаления растворителя из частиц каучука желательно получать крошку с минимальными размерами (уменьшение диаметра частиц вдвое примерно в 4 раза снижает время испарения основной части растворителя), но получение очень мелких частиц нецелесообразно, так как увеличиваются потери каучука при его отделении от воды на ситах после дегазации. В этой связи диспергирующее устройство (крошкообразователь) должно обеспечивать получение однородной крошки с оптимальным диаметром частиц (5—7 мм).

Непосредственная подача полимеризата в дегазатор через фильеру приводит к образованию слишком крупной крошки (80 % приходится на частицы с диаметром более 10 мм). Значительно лучшее диспергирование обеспечивают крошкообразователи инжекторного типа, особенно двух- и трехступенчатые. При установке крошкообразователя в верхней части дегазатора через него, кроме полимеризата и пара, подают воду, и выходящий из крошкообразователя поток разделяется на пары, сразу поступающие в паровое пространство дегазатора, и стекающую вниз водную дисперсию частично дегазированного раствора каучука. Существуют и более сложные крошкообразователи, например роторные.

Для облегчения диспергирования полимеризата его предварительно эмульгируют в воде в присутствии поверхностно-активных веществ и антиагломераторов, или, наоборот, в растворе каучука диспергируют небольшое количество воды [~ 10 % (масс.)]. При эмульгировании используют часть воды, вводимой в дегазатор для восполнения ее уноса с влажной крошкой каучука. Ниже приведены средние размеры частиц, получаемых при различных способах диспергирования полимеризата каучука СКД, мм:

Фильера	16,4
Паровой инжектор	9,8
Два инжектора	9,0
Два инжектора с эмульгированием раствора	8,3

Для предотвращения слипания и агломерации частиц используют различные соединения, из которых наиболее эффективны стеараты кальция или магния, гидроксиды магния или алюминия, соли алкилбензойных кислот и т. д. Известны высокомолекулярные

стабилизаторы каучуковой крошки: сополимеры стирола и малеинового ангидрида (стиромаль), поливиниловый спирт, водорастворимые производные целлюлозы и др.

При водной дегазации растворитель и остаточный мономер удаляются из системы в виде паров азеотропной смеси с водой. Процессы водной дегазации проводятся по непрерывной схеме в одну, две или более ступеней (в зависимости от природы отгоняемого растворителя), главным образом в условиях противотока, позволяющего снизить расход пара. При наиболее распространенной двухступенчатой дегазации полимеризат, горячая вода и антиагломератор подаются в дегазатор 1-й ступени для отгонки основной части летучих углеводов, а затем пульпа передается в дегазатор 2-й ступени, где содержание растворителя в каучуке снижается до установленного нормой значения, и пульпа выводится на последующие операции. Паровой поток движется в противоположном направлении: острый пар поступает в нижнюю часть дегазатора 2-й ступени, проходит через перемешиваемый слой пульпы, и смесь паров воды и растворителя из верхней части аппарата переходит в кубовую часть дегазатора 1-й ступени. Эти пары являются основным теплоносителем для аппарата первой ступени, а недостающее по балансу количество теплоты подводится в виде острого пара в крошкообразователи.

Проходя через водную дисперсию, содержащую значительное количество растворителя и мономера, пары насыщаются углеводородами и из верхней части дегазатора отводятся на разделение.

Аналогично могут работать системы и с большим числом дегазаторов. С ростом числа ступеней дегазации уменьшается расход пара, необходимого для достижения одинакового остаточного содержания растворителя в каучуке. Для увеличения времени пребывания частиц каучука в дегазаторе 2-й ступени и более полного удаления растворителя целесообразно после 1-й ступени дегазации концентрировать пульпу в 2—3 раза (например, фильтрованием).

Конструкции применяемых для дегазации аппаратов довольно разнообразны, но все они должны обеспечить хорошее перемешивание водной дисперсии и развитую поверхность соприкосновения твердой, жидкой и паровой фаз.

В многофазной системе твердые частицы каучука — вода — пары воды и растворителя процесс отгонки растворителя характеризуется равновесными концентрациями компонентов в трех парах фаз: твердое тело — пар, твердое тело — жидкость и жидкость — пар. Если в процессе дегазации каучука в системе жидкость — пар достигается равновесие, то безразлично, как оценивать остаточное содержание растворителя в каучуке — по равновесию в системе твердое тело — пар или в системе твердое тело — жидкость. Однако в случаях, когда концентрация растворителя в парах над жидкостью не достигает равновесного значения, расчет необходимо вести по состоянию равновесия между твердым телом и жидкостью.

Равновесное распределение растворителя между частицами набухшего в растворителе полимера и паровой фазой описывается уравнением Флори — Хаггинса:

$$\ln (P/P_0) = \ln (1 - \varphi_1) + (1 + V_2/V_1) \varphi_1 + \chi_1 \varphi_1^2, \quad (23)$$

где P_0 , P — давления паров чистого растворителя и растворителя над поверхностью полимера при данной температуре; V_1 , V_2 — молярные объемы полимера и растворителя; φ_1 — объемная доля каучука в набухших частицах; χ_1 — параметр взаимодействия полимер — растворитель.

Поскольку молярный объем вещества определяется как отношение молекулярной массы к плотности,

$$V_2/V_1 = \rho_1 M_2 / (\rho_2 M_1), \quad (24)$$

где ρ_1 , ρ_2 — плотности полимера и растворителя; M_1 , M_2 — молекулярные массы полимера и растворителя.

Для любого каучука, даже самого низкомолекулярного, $M_1 \gg \gg M_2$, поэтому величиной V_2/V_1 можно пренебречь, и тогда уравнение равновесия упрощается:

$$\ln (P/P_0) = \ln (1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1 \varphi_1^2. \quad (25)$$

Хотя параметр χ_1 зависит от концентрации полимера φ_1 , обычно с достаточной точностью при расчетах можно использовать среднее значение этого параметра, так как его численное значение мало влияет на результат.

Равновесие в системе твердое тело — жидкость определяется растворимостью углеводов в воде, которая обычно бывает довольно низкой. Так, при получении изопренового и бутадиенового каучуков растворителями являются изопентан и толуол, растворимость которых в воде представлена ниже, % (масс.):

Температура, °C	20	40	60	100
Изопентан	0,0047	0,0062	0,0078	
Толуол	0,0515	0,0608	0,0694	0,0866

Растворимость изопентана чрезвычайно низка, и ее влиянием на распределение растворителя между каучуком, водой и паровой фазой можно пренебречь. Для толуола зависимость между его содержанием в каучуке и в водной фазе можно рассчитать на основе уравнения (25) и закона Генри:

$$y = mx, \quad (26)$$

где y , x — концентрации растворителя в паровой и жидкой фазах; m — константа Генри (легко рассчитывается для любой температуры по парциальным давлениям паров воды и толуола и их взаимной растворимости).

Задаваясь произвольными значениями y , рассчитывают по закону Генри содержание растворителя в жидкой фазе x и находят парциальное давление его паров P при данной температуре. Затем по уравнению (25) можно найти величину φ_1 и через нее — равновесную концентрацию растворителя в каучуке z_p , % (масс.):

$$z_p = \rho_2 (1 - \varphi_1) / (\rho_1 \varphi_1) \cdot 100, \quad (27)$$

По полученным расчетным данным зависимость $z_p = f(x)$ можно представить в виде полинома

$$z_p = A + A_1x + A_2x^2 + \dots \quad (28)$$

число членов в правой части которого (обычно достаточно двух или трех) и значения коэффициентов рассчитываются для каждого конкретного условия процесса дегазации.

По кинетическим закономерностям процесс отгонки растворителя из каучука можно разделить на две стадии. На первой стадии, начинающейся при крошкообразовании, отгонка растворителя идет без заметных диффузионных сопротивлений, и в течение нескольких секунд его исходная концентрация * z_0 уменьшается во много раз. Достигаемая при этом концентрация z'_0 является исходной для второй, медленной стадии отгонки, протекающей в условиях значительного диффузионного торможения, и длительность этой стадии определяет общую продолжительность дегазации. Диффузия растворителя к поверхности пористых частиц каучука происходит молекулярно (в массе полимера), а также в виде паров, образующихся при испарении растворителя во внутренних слоях частиц. Сложный механизм диффузии не позволяет аналитически описать вторую стадию отгонки растворителя. Обработка многочисленных экспериментальных данных приводит к эмпирическому уравнению:

$$-\frac{dz}{dt} = Kz^n, \quad (29)$$

где K , n — константы, зависящие от природы каучука и растворителя, размеров и пористости крошки.

Можно считать, что показатель n , меняющийся от 1 до 2, характеризует влияние строения каучука на его проницаемость при диффузии растворителя. Чем выше значение n , тем большая часть растворителя выходит из частиц по порам в виде паров.

Характер функции, получаемой при интегрировании уравнения (29) в пределах от 0 до времени τ , зависит от значения n , и для упрощения конечной формулы n округляют до 1,0 (для 1,4-цис-полиизопрена), 1,5 (для 1,2-полибутадиена) и 2,0 (для 1,4-цис-полибутадиена). В результате кинетические уравнения принимают вид:

$$(z - z_p)/(z'_0 - z_p) = \exp(-K\tau) \quad \text{при} \quad n = 1,0, \quad (30)$$

$$(z - z_p)/(z'_0 - z_p) = [1 + 0,5K\tau(z'_0 - z_p)^{0,5}]^{-2} \quad \text{при} \quad n = 1,5, \quad (31)$$

$$(z - z_p)/(z'_0 - z_p) = [1 + K\tau(z'_0 - z_p)]^{-1} \quad \text{при} \quad n = 2,0. \quad (32)$$

Для каучуков с низкой газо- и паропроницаемостью (таких, как бутилкаучук, хлорбутилкаучук, жидкие олигомеры) кинетика

* Концентрация растворителя в каучуке выражается в относительных процентах $\left(\frac{\text{масса растворителя}}{\text{масса каучука}} \cdot 100 \% \right)$, поэтому ее исходное значение z_0 составляет для 10 %-ного полимеризата 900 % (масс.),

дегазации более полно описывается уравнением диффузии в сферических частицах, решение которого имеет вид бесконечной суммы экспоненциальных функций. Достаточная для инженерных расчетов точность достигается при ограничении ряда двумя членами:

$$(z - z_p)/(z'_0 - z_p) = A_1 \exp(-K_1 \tau) + A_2 \exp(-K_2 \tau), \quad (33)$$

где A_1 , A_2 , K_1 и K_2 — константы, определяемые опытным путем.

Математические модели процессов водной дегазации включают уравнения равновесия, кинетики процесса, материального баланса и уравнения связи, учитывающие изменение параметров процесса. Для различных систем каучук — растворитель модели в основном идентичны и различаются главным образом уравнениями кинетики дегазации.

В модели включены по-отдельности уравнения для 1-й и всех последующих ступеней дегазации, что связано со спецификой расчетов для 1-й ступени. При дегазации изопренового каучука СКИ-3 отгоняется бинарная смесь растворителей — толуол и изопентан, но вследствие значительно большей летучести последнего его концентрация в частицах каучука оказывается намного меньше концентрации толуола. Поэтому для упрощения расчетов целесообразно рассматривать только отгонку толуола, и парциальное давление его паров в дегазаторе 1-й ступени можно рассчитывать по уравнению:

$$P_1 = \frac{(z_0 - z_k)/(100M_T)}{(z_0 - z_k)/(100M_T) + C_0/(100M_H) + (q - 2,7)/M_H} P, \quad (34)$$

где z_0 , z_k — исходная и конечная концентрации толуола в каучуке; C_0 — исходная концентрация изопентана; M_T , M_H , M_n — молекулярные массы толуола, изопентана и воды; P — давление в дегазаторе; q — количество подаваемого в систему дегазации водяного пара (кг/кг каучука).

В дегазаторе 1-й ступени на подогрев воды, полимеризата и испарение значительной части растворителя на 1 кг каучука в среднем расходуется 2,7 кг пара, который при этом конденсируется. Поэтому для первого аппарата количество воды в паровой фазе принимается равным $q - 2,7$. Учитывая, что весь изопентан испаряется в первом дегазаторе, для всех последующих аппаратов подобное уравнение имеет вид:

$$P_i = \frac{(z_{i-1} - z_k)/(100M_T)}{(z_{i-1} - z_k)/(100M_T) - q\psi/M_H} P. \quad (34a)$$

Из общего количества пара, подаваемого в систему дегазаторов, часть поступает в первый аппарат через крошкообразователь, а остальной пар проходит противотоком через все дегазаторы, и коэффициент ψ соответствует доле водяного пара, подаваемого на противоток.

В системах, где используется один растворитель (толуол) в знаменателе уравнения (34) исключается член $C_0/(100M_H)$;

если используется не толуол, вместо M_T подставляется молекулярная масса отгоняемого растворителя, а величины P , z и т. д. будут обозначать его давление, концентрацию и т. д.

Уравнение равновесия (25) вводится в математическую модель в виде, решенном относительно φ_1 , что позволяет рассчитать объемную долю каучука в частицах, содержащих растворитель, для любого дегазатора по следующей приближенной формуле *:

$$\varphi_{1i} = 1 - 0,235 (P_i/P_0). \quad (35)$$

По значению φ_{1i} для дегазатора любой ступени рассчитывается равновесная концентрация растворителя в каучуке по формуле (27):

$$z_{p_i} = \rho_2 (1 - \varphi_{1i}) / (\rho_1 \varphi_{1i}) \cdot 100. \quad (27a)$$

Уравнения (35) и (27a) в математической модели можно объединить в одно:

$$z_{p_i} = \rho_2 \cdot 23,5 P_i / [\rho_1 (P_0 - 0,235 P_i)]. \quad (36)$$

В ряде случаев в числитель уравнения (27a) или (36) вводят поправочный множитель α (например, для дегазации изопренового каучука $\alpha = 2,5$).

Для расчета конечной концентрации растворителя в каучуке после первой и любой другой ступени дегазации используют уравнения кинетики дегазации, полученные преобразованием выражений (30) — (32) с учетом гидродинамики дегазатора.

Вследствие различий в плотности воды и каучука частицы последнего стремятся всплыть, и несмотря на интенсивное перемешивание дисперсии всегда имеет место определенная неравномерность распределения частиц по высоте дегазатора. Концентрация частиц на выходе из аппарата $C_{\text{вых}}$ несколько отличается от средней $C_{\text{ср}}$: $C_{\text{вых}} = K C_{\text{ср}}$, где коэффициент неравномерности K показывает, во сколько раз время пребывания частиц в реальном аппарате меньше, чем в аппарате идеального смешения. Для промышленных дегазаторов с механическими мешалками K близок к 1, поэтому режим движения частиц в дегазаторе можно принять как режим идеального смешения.

Тем не менее отдельные частицы пребывают в аппарате неодинаковое время, т. е. имеет место некоторая функция распределения частиц по времени пребывания в дегазаторе. Это приводит к различным концентрациям растворителя в отдельных частицах, и при преобразовании уравнений (30) — (32) необходимо эту функцию распределения учитывать. Такое преобразование для дегазации изопренового каучука приводит к следующему уравнению для

* Уравнение (25) можно представить в виде: $P/P_0 = (1 - \varphi_1) e^{\varphi_1 + \chi_1 \varphi_1^2}$. Приняв $\varphi_1 \approx 1$ и $\chi_1 = 0,45$, получим: $P/P_0 = (1 - \varphi_1) e^{1,45} = 4,263 (1 - \varphi_1)$ или $\varphi_1 = 1 - 0,235 (P/P_0)$.

конечной концентрации растворителя после 1-й ступени дегазации:

$$z_1 = z_{p_1} + (z'_0 - z_{p_1}) / (1 + K\tau_1). \quad (37)$$

Здесь тоже необходимо рассматривать отдельно уравнение для 1-й ступени, так как в нем в качестве исходной используется не концентрация растворителя в полимеризате z_0 , а величина z'_0 , определяющая переход процесса дегазации в диффузионную область, поэтому величина $z'_0 - z_{p_1}$ обычно сравнительно невелика.

Для последующих ступеней дегазации уравнения для конечной концентрации записываются в более общем виде:

$$z_i = z_{p_i} + (z_{i-1} - z_{p_i}) / (1 + K\tau_i). \quad (37a)$$

Следовательно, для дегазации изопренового каучука математическая модель включает уравнения (34) и (34а); (35) и (27а) [или же (36), объединяющее два последних]; (37) и (37а). Расчет процесса проводят методом последовательных приближений, для чего вначале задаются значением конечной концентрации растворителя z_k и сопоставляют его с полученным значением z_i после выхода из дегазатора последней ступени. Расчет заканчивают при совпадении этих значений. Так, расчет по описанной модели для изопренового каучука при двухступенчатой дегазации ($i = 2$) и общем времени пребывания крошки в аппаратах 15 мин ($\sum \tau_i = 15$) дает значение $z_k = 0,86$ % (масс.), а в промышленных условиях достигаются реальные значения $0,80 \div 1,05$ % (масс.).

Более сложные кинетические уравнения дегазации других каучуков (31) и (32) приводят к более громоздким выражениям для конечной концентрации растворителя. При этом оказывается необходимым вводить дополнительные переменные, что несколько усложняет математические модели процессов.

За критерий оптимизации при водной дегазации принимают конечную концентрацию растворителя z_k , которая зависит от многих факторов: числа ступеней дегазации, расхода греющего пара, его доли, подаваемой противотоком ψ , общего времени пребывания частиц в зоне дегазации и его распределения по аппаратам отдельных ступеней и т. д. Имеющиеся математические модели позволяют просчитать различные варианты и выбрать из них оптимальный, т. е. достичь минимального значения z_k при наименьших энергетических затратах.

2.3. ВЫДЕЛЕНИЕ И СУШКА КАУЧУКОВ

После водной дегазации дисперсия каучука в воде (пульпа) содержит обычно 5—8 % (масс.) полимера, поэтому выделение товарного каучука с минимальной влажностью обычно состоит из

трех последовательных стадий*: 1) концентрирование пульпы (выделение крошки из воды); 2) механическое обезвоживание выделенной крошки; 3) сушка каучука до установленной нормы влажности.

Концентрирование пульпы может основываться на разности плотностей каучука и воды (отстаивание, центрифугирование) или осуществляться методами фильтрования (вибросита, вакуум-фильтры). Пульпа выходит из дегазатора под некоторым избыточным давлением при температуре около 120—130 °С и направляется в сепаратор, где дросселируется до атмосферного давления. Образовавшийся при этом пар с помощью эжектора возвращается в дегазатор.

Отбираемая с концентраторов крошка содержит от 30 до 60 % воды, и перед сушкой целесообразно снизить влажность путем механического отжима. Для этих целей чаще всего используют червячные машины (экспеллеры), применение которых позволяет достичь влажности порядка 7—15 % (масс.). Подаваемая через загрузочную воронку крошка каучука захватывается вращающимся червяком и, продвигаясь по каналам нарезки червяка в сторону головки, интенсивно перемешивается и сжимается. Отделяемая при этом вода отводится через щели в корпусе аппарата, а каучук выдавливается через отверстия в головке и гранулируется вращающимися дисковыми ножами.

Окончательное высушивание каучука может осуществляться различными способами. На ряде производств растворных каучуков используют многоходовые конвейерные сушилки, в которых реализуется конвективная сушка горячим воздухом или перегретым паром. Такой метод сушки, несмотря на простоту аппаратного оформления, сопряжен с рядом трудностей, в частности, связанных с налипанием каучука на транспортную ленту. Поэтому считается перспективной сушка каучука в псевдоожигенном слое, позволяющая осуществить интенсивный теплообмен и создать равномерное температурное поле по всему объему.

Высокоэффективные методы сушки инфракрасными лучами и токами высокой частоты пока не находят практического воплощения из-за сложности и высокой стоимости аппаратного оформления.

Одним из наиболее распространенных способов сушки каучуков в последние годы стал термомеханический. В применяемых для этих целей червячных машинах (экспандерах) удаление воды основано на ее быстром испарении при сбросе давления. Экспандер снабжен фильерной головкой, число и диаметр фильер в которой легко регулируется. Сразу за фильерной головкой установлен нож для гранулирования выходящего каучука.

Каучук после экспеллера, содержащий до 15 % (масс.) воды, поступает в загрузочную воронку экспандера и червяком

* Водная дисперсия полимера образуется и при выделении каучуков эмульсионной полимеризации, поэтому рассмотренные ниже процессы имеют много общего для обоих способов синтеза каучуков.

транспортируется в направлении головки. При этом происходят интенсивное перемешивание каучука и его разогрев как за счет диссипации энергии привода, так и в результате обогрева корпуса аппарата паром через рубашку. Температура каучука перед фильерной головкой может достигать 200 °С, а высокое давление, создаваемое червяком, предотвращает испарение воды внутри аппарата.

По выходе из головки давление мгновенно падает до атмосферного, перегретая вода превращается в пар, который делает выдавливаемые жгуты каучука пористыми, а иногда даже разрывает их на части. Дополнительная резка жгутов ножами переводит каучук в удобную для транспортировки гранулированную форму.

При испарении воды из каучука температура его снижается до 100—130 °С, а остаточное содержание воды составляет 0,5—1,0 % (масс.). Необходимая температура каучука перед выходом его из фильерной головки определяется количеством воды, которая должна испариться для достижения необходимой влажности. Уравнение теплового баланса процесса сушки имеет вид:

$$G_{\text{исп}}r = G_{\text{исп}}c_{\text{в}}(T_1 - T_2) + G_{\text{к}}c_{\text{к}}(T_1 - T_2), \quad (38)$$

где $G_{\text{исп}}$, $G_{\text{к}}$ — количества испаряемой воды и каучука; $c_{\text{в}}$, $c_{\text{к}}$ — теплоемкости воды и каучука; r — теплота испарения воды; T_1 , T_2 — температура каучука перед головкой экспандера и после выхода из машины.

Отсюда легко рассчитать T_1 :

$$T_1 = T_2 + G_{\text{исп}}r / (G_{\text{исп}}c_{\text{в}} + G_{\text{к}}c_{\text{к}}). \quad (39)$$

Например, для изопренового каучука при сушке от исходной влажности 10 % до конечной 0,5 % получается: $T_1 = T_2 + 100$. Поскольку каучук за счет испарения воды при атмосферном давлении не может охладиться ниже, чем до 100 °С, то необходимая температура каучука в экспандере должна быть не ниже 200 °С. Сохранение высоких физико-механических свойств каучука после переработки в столь жестких условиях объясняется очень малым временем его пребывания в зоне высоких температур (10—20 с). Уравнение теплового баланса показывает важность эффективного предварительного отжима воды из каучука. Так, в рассмотренном примере снижение исходной влажности каучука до 7,5 % (масс.) делает необходимую разность $T_1 - T_2$ равной 75 °С.

Высушенный каучук в виде крошки непрерывно поступает на заключительные операции, где прессуется в брикеты и упаковывается сначала в полиэтиленовую пленку, а затем в бумажные мешки.

2.4. ИЗОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Исследования по полимеризации изопрена, начатые в нашей стране в предвоенные годы, были возобновлены в 1948 г. под руководством Короткова. В 1949 г. впервые в истории химической

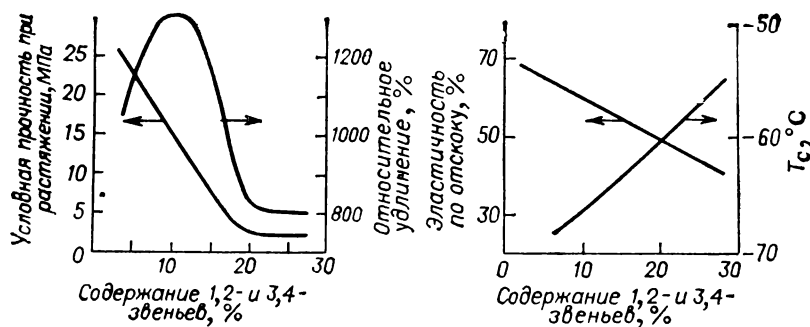


Рис. 74. Влияние микроструктуры полиизопрена на свойства ненаполненных вулканизатов.

науки был синтезирован полиизопрен, содержащий 90 % 1,4-звеньев (из них 70 % 1,4-цис), полимеризацией в газовой фазе под влиянием металлического лития (каучук СКИ). Параллельно проводились работы по полимеризации изопрена в растворе предельных углеводородов в присутствии литийорганических соединений (каучук СКИ-2). Стереоселективность литийорганических катализаторов может быть повышена при их комплексообразовании с различными полярными соединениями. Уже в 50-е годы модифицированные литийорганические катализаторы позволили впервые получить изопреновый каучук с преимущественным содержанием звеньев 1,4-цис. Это было одним из крупнейших достижений отечественных ученых, предвосхитивших синтеза стереорегулярного полиизопрена на катализаторах Циглера — Натта.

Современные изопреновые каучуки, получаемые на литийорганических катализаторах, содержат 90—92 % звеньев 1,4-цис. Они имеют линейное строение, характеризуются узким ММР ($M_w/M_n = 1,05 \div 1,15$) и по молекулярной массе близки к НК. Вследствие различий в микроструктуре и отсутствия низкомолекулярных фракций литиевый полиизопрен плохо перерабатывается и уступает по комплексу свойств НК.

Более совершенной структурой (до 98 % звеньев 1,4-цис) обладают полиизопрены, получаемые на комплексных металлорганических катализаторах Циглера — Натта. Поскольку наилучшим комплексом свойств обладают вулканизаты каучуков более регулярной структуры (рис. 74), на применении таких катализаторов основаны почти все промышленные процессы получения изопреновых каучуков.

В СССР первые производства 1,4-цис-полиизопрена были пущены в 1964 г., и в настоящее время наша страна занимает лидирующее положение в мире по выпуску каучуков, приближающихся по структуре и свойствам к натуральному. В годы XI пятилетки в отечественной промышленности СК доля изопренового каучука составляла 37—38 %.

Резиновая промышленность США использует значительное количество НК (~25 % от общего потребления каучуков), поэтому

Микроструктура изопреновых каучуков

Содержание структур, %	НК	Синтетический изопреновый каучук		
		Литийорганический катализатор	Комплексный металлорганический катализатор	
			с модификатором	без модификатора
1,4-цис	98—100	93	98	96
1,4-транс	0	0	1	2—3
1,2-	0	0	0	0
3,4-	0—2	6	1	2
«Голова к хвосту»	98—100	96—99	98	97—98
«Голова к голове»	0	1—2	1	1
«Хвост к хвосту»	0	2	1	1

объем производства синтетического полиизопрена невелик. В 1981 г. его выпуск составил 51,5 тыс. т ($\sim 2,5\%$ от общего количества СК), и степень использования мощностей по производству изопренового каучука колеблется от 60 до 80 % в зависимости от цен на НК на мировом рынке.

Неодинаковая микроструктура полиизопренов (табл. 16) вызывает различия в кристаллизруемости, играющей большую роль при оценке физико-механических показателей сырых резиновых смесей и вулканизатов. Так, если полупериод кристаллизации НК составляет 300 мин, то для изопренового каучука, полученного на комплексных металлорганических катализаторах, он равен 800 мин, а каучук СКИ-2 не способен кристаллизироваться в недеформированном состоянии.

У синтетического и натурального изопреновых каучуков имеются различия в содержании и строении так называемой *гель-фракции* *. Под гель-фракцией изопренового каучука (НГФ) понимают количество полимера, нерастворимого в статических условиях в гексане. Даже при одинаковом содержании гельфракции НК и синтетический изопреновый каучук различаются по структуре НГФ. В НК гель образован лабильными, а в синтетическом каучуке — ковалентными связями.

Природа гель-фракции НК объясняется содержанием в каучуке до 5 % белковых фрагментов и активных функциональных групп, которым Грегг и Макей приписывают структуру шестичленных лактонов. При взаимодействии лактонных групп с денатурированными протеинами и образуется гель-фракция НК. По-видимому, эти взаимодействия носят флуктуационный характер и, разрушаясь при переработке каучука, вновь восстанавливаются в вулканизатах.

* Понятие гель-фракции в данном случае условно, поскольку изопреновые каучуки полностью растворимы в бензоле и толуоле.

Механизм образования гель-фракции в синтетическом полиизопрене, получаемом на гетерогенном комплексном металлоорганическом катализаторе, Поддубный и Гречановский объясняют следующим образом. При достаточно высокой степени полимеризации длина макромолекул становится соизмеримой с расстояниями между частицами катализатора. Поскольку полимер содержит ненасыщенные фрагменты, возможна сополимеризация макромолекул, связанных с различными частицами катализатора. Возникают вторичные полимер-катализаторные структуры, число макромолекул в которых составляет $10^2 - 10^3$. Эти вторичные структуры образуют микрогель, при связывании частиц микрогеля между собой образуется макрогель (гель-фракция). От плотности структурирования частиц в макрогеле НГФ различаются индексом набухания в гексане. Каучук, содержащий плотный гель (индекс набухания НГФ < 20), плохо перерабатывается, и его вулканизаты обладают худшими свойствами по сравнению с вулканизатами НК.

В последние годы в отечественной промышленности отработаны технологические приемы регулирования содержания геля, его типа, разработана технология так называемых безгелевых каучуков.

2.4.1. Получение изопренового каучука на литийорганических катализаторах

В качестве катализатора используют преимущественно *втор-бутиллитий*; полимеризацию изопрена на литийорганических катализаторах проводят обычно в изопентане или циклогексане при температурах $50-60^\circ\text{C}$; концентрация изопрена в растворе $15-20\%$; продолжительность полимеризации до степени превращения 90% составляет $3-5$ ч.

Литийорганический катализатор является гомогенным, поэтому при его приготовлении (в отдельном аппарате или непосредственно в полимеризаторе) не возникает дополнительных осложнений с дозировкой, транспортировкой, последовательностью подачи реагентов. Активность литийорганических катализаторов может быть значительно повышена за счет донорно-акцепторного взаимодействия с модификаторами, например, алкоголями щелочных металлов.

Особенностью литийорганических катализаторов является необходимость их низкой дозировки, поскольку концентрация катализатора оказывает решающее воздействие на микроструктуру полимера:

Концентрация литийалкила, моль/л	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Содержание звеньев, %				
1,4-цис	74	78	84	97
1,4-транс	18	17	11	—
3,4-	8	5	5	3

Низкие дозировки катализатора, с одной стороны, способствуют улучшению технико-экономических показателей производства,

а с другой,— осложняют процесс, поскольку повышаются требования к возможному содержанию вредных примесей.

Особенностью каучука, получаемого на литийорганических катализаторах, является отсутствие в нем примесей переходных металлов, способных катализировать термоокислительную деструкцию полимера. Вследствие этого отпадает необходимость тщательной отмывки каучука от остатков катализатора.

Каучуки, получаемые на литийорганических катализаторах, по технологическим свойствам и комплексу физико-механических показателей вулканизатов уступают НК и каучуку, получаемому на комплексных металлоорганических катализаторах.

2.4.2. Получение 1,4-*цис*-изопренового каучука на катализаторах Циглера — Натта

Процесс получения каучука обычно складывается из нескольких основных стадий: 1) приготовление катализатора (или компонентов каталитического комплекса); 2) полимеризация; 3) дезактивация катализатора и отмывка раствора полимера от продуктов дезактивации катализатора; 4) отгонка мономера и растворителей (дегазация) и выделение каучука; 5) регенерация возвратных продуктов и очистка сточных вод.

Наиболее распространенной каталитической системой при получении 1,4-*цис*-изопренового каучука является *титановая*, состоящая из β - TiCl_3 и алюминийорганического соединения. В нашей стране каучук, получаемый на таких катализаторах, имеет марку СКИ-3.

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

Оптимальным соотношением компонентов каталитического комплекса является 1 : 1 (рис. 75), поскольку при этом наблюдается максимальный выход полимера и практически не образуется циклических структур и олигомеров.

При избытке триизобутилалюминия происходит более глубокое восстановление Ti^{4+} (до Ti^{2+} и даже до элементарного Ti), что приводит к замедлению полимеризации и образованию низкомолекулярных продуктов. При избытке тетрахлорида титана образуются алкилалюминийдихлориды, вызывающие резкое снижение содержания 1,4-*цис*-звеньев в полимере и вторичные реакции в полимерных цепях (циклизацию, изомеризацию, сшивание). В результате получаются жесткие, малоэластичные продукты.

С увеличением концентрации катализатора заметно возрастает скорость полимеризации, но уменьшается молекулярная масса

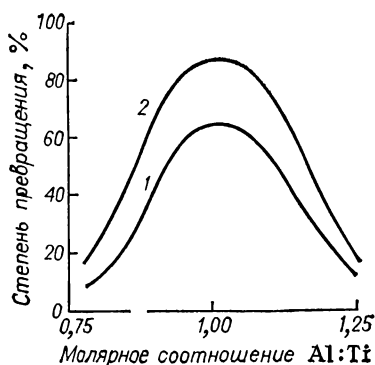


Рис. 75. Влияние состава каталитического комплекса на степень превращения изопрена через 30 (1) и 60 (2) минут полимеризации.

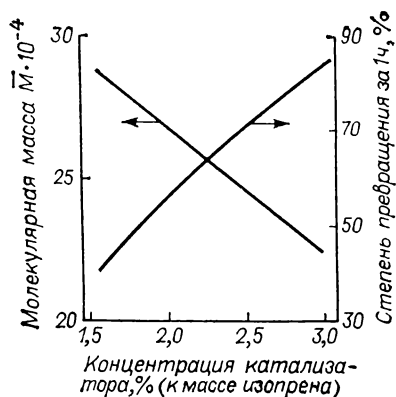


Рис. 76. Влияние концентрации каталитического комплекса на скорость полимеризации и молекулярную массу полиизопрена.

образующегося полимера (рис. 76). В промышленном процессе концентрация каталитического комплекса составляет $1 \pm 0,5$ % (масс.) (в расчете на мономер).

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

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

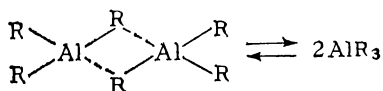
Растворитель при приготовлении каталитического комплекса	Изопентан	Толуол
Степень превращения изопрена через 4 ч процесса при 30—32 °С, %	86	95
Характеристическая вязкость полимера в толуоле, дл/г	3,91	4,54
Содержание геля в полимере, %	26	17
Вязкость по Муни при 100 °С	56	95

Повышению активности катализатора способствует введение в его состав электронодонорных *модифицирующих добавок*, например, аминов, эфиров, спиртов, фенолов, тиоэфиров. Наиболее широко используют в качестве модификатора дифениловый эфир

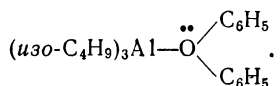
(дифенилоксид) или его смесь с бифенилом (71:29), известную под названием дифил или даутерм. Известно также об использовании двух и более модифицирующих добавок, например, электронодонорного и π -донорного типа (ненасыщенные соединения). Таким образом, наиболее активные каталитические системы являются четырех- или даже пятикомпонентными. Поскольку такие катализаторы более активны, их дозировки могут быть значительно меньшими, чем для двухкомпонентных систем. Так, если дозировка двухкомпонентного катализатора составляет 1,5 % (масс.), то для четырехкомпонентного она равна 0,4 % (масс.).

Механизм действия модификаторов обычно связывают с двумя факторами:

1. Добавка электронодонора способствует переводу триизобутилалюминия из менее активной димерной в мономерную форму



и образованию комплекса с электронодонором:



Наиболее высока каталитическая активность комплексов при соотношении дифенилоксид : триизобутилалюминий ≈ 2 .

2. Введение электронодонора, способного образовывать комплексы со свободными d^2sp^3 -орбиталями титана, способствует активации катализатора.

Кроме того, повышенная активность модифицированных катализаторов может быть связана с пассивацией AlCl_2 , который по реакционной способности при восстановлении TiCl_4 в $\beta\text{-TiCl}_3$ значительно уступает триалкилалюминию и диалкилалюминийхлориду.

Оптимальным соотношением компонентов в модифицированном каталитическом комплексе является триизобутилалюминий : дифенилоксид : тетрагидрид титана = 0,9 : 0,9 : 1. При таком соотношении в каучуке содержится около 3 % олигомеров и 10 % рыхлого геля. Синтез такого каучука («безгелевого») представляет значительный интерес, поскольку повышается однородность по свойствам для различных промышленных партий каучука и появляется возможность формирования более совершенной вулканизационной сетки в вулканизатах.

Получение безгелевого каучука возможно при использовании лантаноксидсодержащих каталитических систем. Их особенностью является необходимость увеличения соотношений Al : лантаноксид, поскольку при увеличении этого соотношения в интервале 4—20 возрастает скорость полимеризации. Но при этом наблюдается снижение молекулярной массы полиизопрена (рис. 77), так как триалкилалюминий оказывает регулирующее воздействие.

Полимеры, образующиеся на этих катализаторах, содержат до 98 % звеньев 1,4-*цис*-, и практически все молекулы мономера присоединяются по типу «голова к хвосту». Содержание 3,4-звеньев зависит от природы лантаноида и симбатно изменяется с температурой полимеризации (рис. 78). Однако лантаноидные катализаторы пока не применяются при промышленном получении изопреновых каучуков, хотя привлекают к себе внимание научных центров многих стран мира.

Получение катализатора в промышленности — это самостоятельная производственная стадия. Если каталитический комплекс получают непосредственно в полимеризаторе (катализатор *in situ*), полимеризация протекает с меньшей скоростью (рис. 79). Кроме того, каучук, получаемый этим методом, содержит олигомеры и гель.

При получении каталитического комплекса необходимо интенсивное перемешивание как для отвода теплоты, так и для формирования мелкодисперсного катализатора. При понижении температуры получения каталитического комплекса возрастает его активность. Например, изменение температуры от 30 до -40°C позволяет ускорить полимеризацию в 2 раза и одновременно снизить дозировку катализатора в 2,5 раза. При еще более низкой температуре приготвления каталитического комплекса (-70°C) кроме снижения расходных коэффициентов катализатора и интенсификации полимеризации существенно уменьшается содержание геля в каучуке.

Для повышения активности каталитического комплекса необходимо время для его «созревания». Так, скорость полимеризации возрастает в первые 30 мин созревания комплекса, затем остается на постоянном уровне в течение 24 ч созревания, при более продолжительной выдержке комплекса наблюдается снижение его активности (рис. 80).

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

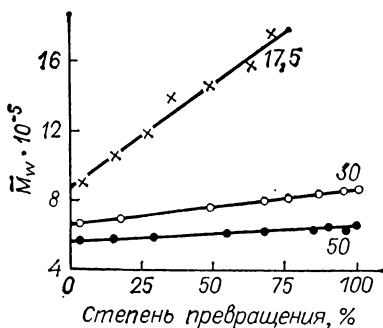


Рис. 77. Зависимость молекулярной массы полиизопрена от степени превращения при полимеризации на лантаноидной каталитической системе при различных соотношениях Al:Ln.

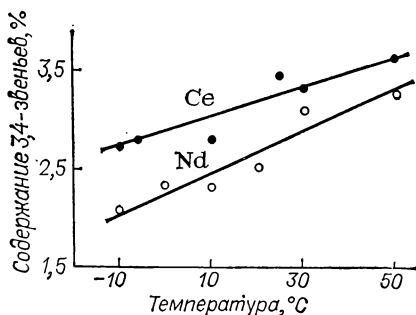


Рис. 78. Влияние температуры на микроструктуру полиизопрена при полимеризации на различных лантаноидных каталитических системах.

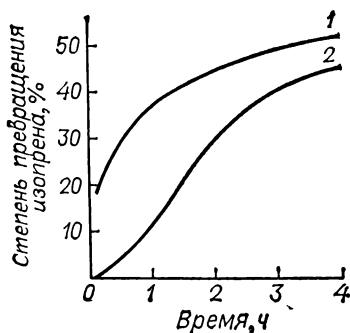


Рис. 79. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии предварительно сформированного (1) и приготовленного *in situ* (2) каталитического комплекса TiCl_4 —ТИБА.

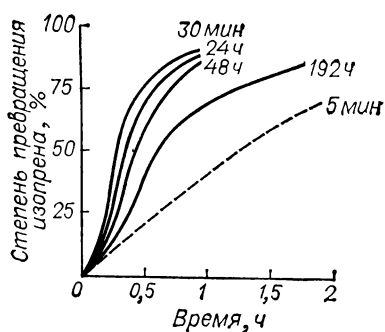


Рис. 80. Кинетические кривые полимеризации изопрена на каталитическом комплексе TiCl_4 —ТИБА (на кривых указано время созревания комплекса).

удаления. Например, если в TiCl_4 присутствуют примеси TiOCl_2 , HCl и другие, его подвергают ректификации в колонне с медной насадкой. Ниже приведено содержание примесей в тетрахлориде титана до (I) и после (II) перегонки в присутствии меди, % (масс.):

	I	II
TiOCl_2	0,65	0,08
HCl	0,05	0,01—0,02
CO_2	0,03	Следы
SOCl_2	0,001	Следы

В составе триизобутилалюминия, синтезируемого по реакции

$$3(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Al} + 1,5\text{H}_2 \longrightarrow \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3,$$

могут присутствовать следующие примеси: изобутилен, диизобутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийхлорид, диизобутил-изобутоксИАлюминий и др. Изобутилен практически не влияет на полимеризацию и свойства полимера, а суммарное содержание примесей, являющихся побочными продуктами синтеза триизобутилалюминия, не должно превышать 1,0 % от массы целевого продукта.

Полимеризация изопрена может осуществляться в различных алифатических и ароматических углеводородах, хорошо растворяющих образующийся каучук. Скорость полимеризации в большинстве случаев симбатна скорости растворения полимера в растворителе. При недостаточной высокой скорости растворения полимер обволакивает активные центры катализатора, что приводит к замедлению полимеризации в тем большей степени, чем медленнее растворяется полимер. Наиболее высока скорость полимеризации при использовании бензола и изопентана (рис. 81), в промышленности нашел применение только изопентан. Достоинствами этого растворителя являются: сравнительно невысокая вязкость полимеризата, возможность получения высокомолекулярного полимера в течение всего периода полимеризации, низкая температура кипения, что облегчает процесс выделения каучука и т. п.

Концентрация мономера в шихте практически не влияет на микроструктуру полиизопрена, но оказывает заметное воздействие на его молекулярную массу (рис. 82). Скорость полимеризации заметно падает с возрастанием концентрации полимера в растворе свыше 3 % (масс.). Особенно заметно это проявляется при пониженных скоростях перемешивания. Скорость полимеризации особенно сильно снижается при малоэффективном перемешивании, если часть каталитического комплекса и мономера подается во второй полимеризатор, куда поступает полимеризат из первого полимеризатора.

Вязкость полимеризата зависит от содержания полимера в растворе, его молекулярной массы и содержания в нем геля. Так, на рис. 83 приведена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η полимеризата в гексане от содержания и природы геля. Заметное снижение вязкости полимеризата с уменьшением содержания рыхлого геля делает производство безгелевых каучуков экономически более предпочтительным по сравнению с гелевыми каучуками. Это связано с возможностью повышения концентрации полимера в полимеризате до 20 % для безгелевых каучуков, тогда как в производстве гелевых каучуков концентрация полимеризата не превышает 13 %.

Примеси, присутствующие в мономере и растворителе, по характеру влияния на процесс делятся на две группы:

1) реагирующие с активными центрами каталитического комплекса, но не взаимодействующие с растущими макромолекулами;

2) обрывающие процесс полимеризации, но практически не реагирующие с активными центрами катализатора.

Наиболее вредное влияние на полимеризацию изопрена оказывает цикlopentadiен. При его содержании в шихте 0,014 моль/м³ наблюдается значительный индукционный период и замедление процесса полимеризации, а при концентрации 1,5 моль/м³ цикlopentadiен полностью дезактивирует каталитический

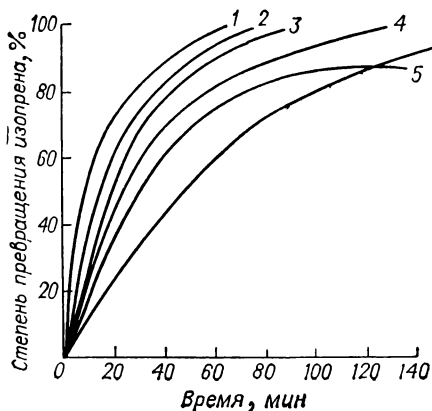


Рис. 81. Кинетические кривые полимеризации изопрена в различных растворителях: 1 — бензол; 2 — изопентан; 3 — пентан; 4 — циклогексан; 5 — изооктан; 6 — гептан.



Рис. 82. Зависимость молекулярной массы СКИ-3 от концентрации мономера в шихте.

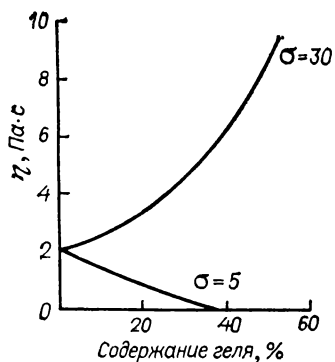


Рис. 83. Влияние количества и типа геля на наибольшую ньютоновскую вязкость полимеризата в гексане при различном индексе набухания σ .

комплекс. Сильное влияние на процесс оказывают также вода, азот-, кислород- и серусодержащие соединения, а также ацетиленовые и алленовые углеводороды. Все эти примеси по характеру действия относятся к первой группе; в их присутствии снижаются содержание 1,4-*цис*-звеньев и молекулярная масса полиизопрена, поэтому к изопрену-мономеру и изопентану или изопентановой фракции,

используемым в качестве растворителя, предъявляются весьма высокие требования по составу. Так, содержание изопрена в изопрене-ректификате независимо от метода его синтеза не должно быть ниже 99 % (масс.), а содержание примесей не должно превышать, % (масс.):

Углеводороды C_5	1,0	Пиперилен	0,02
Ацетиленовые соединения	0,0002	Серусодержащие соединения	0,0003
Карбонильные соединения	0,002	Азотсодержащие соединения	0,0002
Циклопентадиен	0,0001		

Содержание примесей в изопентане-ректификате (I) и изопентановой фракции (II), содержащей изопентана не менее 97,5 и 92—95 % соответственно, не должно превышать, % (масс.):

	I	II
Углеводороды $C_2—C_4$	1,5	0,2
Пентан	2,5	2,5—3,0
Углеводороды C_6 и выше	0,3	—
Непредельные углеводороды	0,5	—
Серусодержащие соединения	0,003	—
Изоамилены	—	2—4
Амилены	—	1,0

Полимеризация изопрена в изопентане осуществляется непрерывным способом в батарее последовательно соединенных полимеризаторов, охлаждаемых через рубашку. Для эффективного отвода теплоты реакции (тепловой эффект реакции полимеризации изопрена составляет 1,05 МДж/кг) полимеризаторы снабжены скребковыми мешалками, способствующими очистке поверхности теплообмена.

При работе батареи из 4—6 полимеризаторов в изотермическом режиме первый реактор, где конверсия может достигать 30—50 %, оказывается наиболее напряженным в отношении теплосъема, и, несмотря на автоматическое регулирование температуры, возможны местные перегревы, влекущие за собой снижение M_n каучука и отложение полимера на стенках реактора. При сравнении работы разных батарей или одной и той же батареи в течение продолжительной эксплуатации наблюдается неоднород-

Рис. 84. Кинетика окисления 1,4-цис-поли-изопрена при 120 °С, до удаления (1) и после удаления (2) остатков катализатора.

ность полимера по $\bar{M}_n$, ММР и физико-механическим показателям вулканизатов.

Повышению однородности каучука и воспроизводимости процесса способствует дробная подача шихты и каталитического комплекса в первые 2—3 полимеризатора батарей. Но при этом должно осуществляться эффективное смешение потоков во избежание снижения скорости полимеризации и ухудшения качества каучука вследствие неравномерного распределения катализатора.

Принципиально другой подход к повышению качества полимера и интенсификации процесса реализуется при проведении процесса в адиабатическом режиме. При этом необходимый отвод теплоты реакции осуществляется за счет предварительного сильного охлаждения шихты и катализатора. Такой прием позволяет почти в 2 раза сократить необходимое количество полимеризаторов и повысить качество каучука.

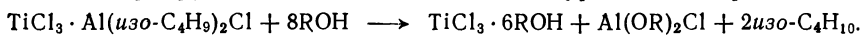
Каучук, содержащий остатки катализатора, более подвержен термоокислительной деструкции, чем полимер, освобожденный от них (рис. 84). Поэтому полимеризат после выхода из последнего полимеризатора подвергается соответствующей обработке с целью разрушения катализатора. Процессы дезактивации катализатора подразделяют на три группы:

1) процессы, в которых происходит разрушение остатков каталитического комплекса, но переходный металл не переводится в неактивную форму, и поэтому необходима отмывка полимера;

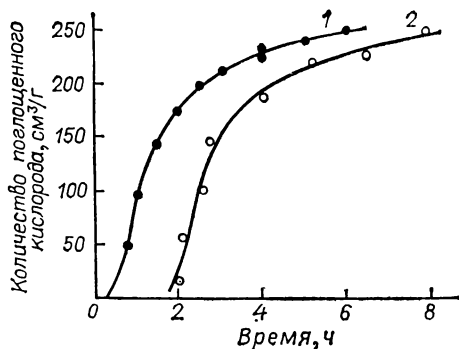
2) дезактивация катализатора за счет его перевода в неактивную форму, при этом отпадает необходимость отмывки полимера;

3) дезактивация путем разрушения каталитического комплекса и последующего связывания металлов с целью перевода их в неактивное состояние.

Первый способ основан на химическом взаимодействии спиртов или кетонов с компонентами каталитического комплекса. Например, при обработке полимеризата спиртом каталитический комплекс разрушается в соответствии с уравнением реакции:



При выборе спирта предпочтение отдают низшим — метанолу и этанолу, поскольку в высших гомологах комплексы $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{ROH}$ нерастворимы (например, в изопропиловом спирте). Хотя по стехиометрии на 1 моль катализатора необходимо 8 моль спирта, практически этого количества недостаточно для полной



деактивации катализатора. Зольность каучука на уровне 0,20 % (масс.) достигается при использовании 50-кратного избытка спирта:

Соотношение метанол : катализатор,	10	30	50	200
моль/моль				
Содержание золы в каучуке,	0,45	0,40	0,20	0,20
% (масс.)				

При взаимодействии со спиртами соединения алюминия более реакционноспособны, чем трихлорид титана, поэтому при невысокой концентрации спирта часть трихлорида титана остается непревращенной в силу диффузионных ограничений. Избыток спирта не только способствует полноте превращения компонентов катализатора, но и повышает растворимость продуктов превращения катализатора вследствие их сольватации спиртом. Чаще всего в качестве дезактиватора применяется метанол, легко регенерируемый из промывных вод. Спирт смешивают с полимеризатом в интенсивном смесителе, причем для обеспечения полноты дезактивации необходимо определенное время выдержки; обычно для этого достаточно 20—30 мин. Ниже приведено содержание золы в каучуке в зависимости от продолжительности дезактивации при частоте вращения мешалки 900 об/мин и дозировке метанола 50 моль на 1 моль катализатора:

Продолжительность дезактивации,	10	30	60	90
мин				
Содержание золы, %	0,6	0,2	0,2	0,18

Имеются рекомендации об использовании для дезактивации каталитического комплекса безводного CO_2 , подаваемого в трубопровод с полимеризатом после реактора.

Полимеризат после дезактивации катализатора направляется на отмывку; при этом нецелесообразно применять значительные количества воды, так как увеличение объема промывной воды до 80 % вместо 50 % не повышает эффективность отмывки. Чтобы снизить зольность каучука, отмывку иногда проводят в специальных секционированных колоннах с чередующимися смесительными и отстойными секциями, где одновременно по высоте колонны осуществляется смешение полимеризата с водой и его расслоение. Для отмывки используют умягченную воду, освобожденную от кислорода, и возвратную воду после дегазации полимера. Подаваемую на отмывку воду подкисляют до $\text{pH} \approx 3,0$, чтобы предотвратить образование в щелочной среде нерастворимых основных солей титана и алюминия (или даже гидроксида алюминия) и, следовательно, повышение зольности каучука. В присутствии кислых добавок (чаще соляной кислоты) образуются растворимые соли металлов, легче удаляемые при отмывке полимера.

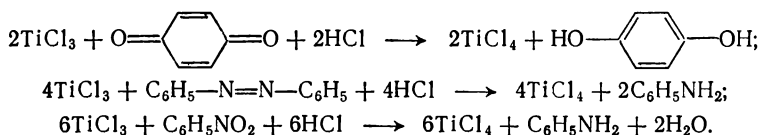
Перед дегазацией в полимеризат вводят противостаритель, применяемый либо в виде водной суспензии, либо в виде раствора в подходящем растворителе. Обычно используют смесь фенил-*н*-нафтиламина (нафтам-2) и 1,4-дифенил-*п*-фенилендиамина [по

0,5 ч. (масс.) каждого на 100 ч. (масс.) каучука]. Для получения светлых марок каучук заправляют неокрашивающими противостарителями фенольного типа, такими, как агидол-1 или агидол-2.

Поскольку противостарители хорошо растворяются при температуре 40 °С в смеси толуола и метанола, использование таких растворов позволяет совместить операции дезактивации каталитического комплекса и введения стабилизатора в каучук. Однако при этом следует иметь в виду, что аминные противостарители образуют комплексы с продуктом дезактивации катализатора, характеризующиеся меньшим стабилизирующим действием. Противостарители фенольного типа не образуют комплексов с продуктами распада катализатора и поэтому более надежно защищают каучук от термоокислительной деструкции.

Второй способ дезактивации катализатора состоит в образовании комплексов переходного металла с различными хелатирующими агентами. В комплексообразовании с соединениями Ti^{3+} могут участвовать фосфиты, амины, фосфаты, аммиак, фосфорная кислота, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, олигомеры и полимеры, содержащие хелатирующие фрагменты. Применение фосфорной кислоты, ее солей, а также других водорастворимых продуктов, силикатов, солей многоосновных кислот вызывает коррозию оборудования. Поэтому более эффективно применение органических фосфитов, олиго- и полифосфатов и полифосфитов, вводимых в виде углеводородных растворов.

Иногда образованию хелатов предшествует перевод Ti^{3+} в Ti^{4+} , с помощью таких окислителей как бензохиноны, азо- или нитробензол:



Такой способ дезактивации катализатора приводит к снижению количества сточных вод и улучшает технико-экономические показатели производства.

Для более полного связывания атомов переходного металла применяют комплексообразователи после дезактивации и отмывки полимеризата. Это повышает стойкость каучука к термоокислительной деструкции, однако несколько увеличивает его себестоимость.

Для освобождения полимера от растворителей (толуола и изопентана) и незаполимеризовавшегося изопрена полимеризат после усреднения направляют на водную дегазацию. Каучук после дегазации должен содержать не более 0,5 % (масс.) изопентана. Растворители — толуол и изопентан — и незаполимеризовавшийся изопрен отгоняются в виде азеотропных смесей с водой и направляются далее на конденсацию, разделение, очистку и осушку.

Водный слой после отстоя конденсата направляется в рецикл для отмычки полимеризата.

Дегазация проводится по непрерывной схеме и, как правило, с использованием двух ступеней дегазации, работающих противоточно. Число ступеней может быть и большим, и с увеличением числа ступеней дегазации при одном и том же содержании остаточного растворителя расход пара уменьшается. К такому же эффекту приводит увеличение продолжительности пребывания крошки каучука в дегазаторе.

Дегазаторы первой и второй ступеней имеют идентичные конструкции: высокая сепарационная верхняя часть, несколько тарельчатых секций с мешалками. Такая конструкция аппаратов позволяет поддерживать в системе дегазации однородность крошки каучука по размерам и интенсифицировать дегазацию. Нижняя часть дегазатора второй ступени отделена от тарельчатой части дегазатора глухой тарелкой и представляет собой сепаратор, где за счет резкого снижения давления с 0,35 до 0,12 МПа происходит практически полное удаление углеводородов.

В качестве диспергаторов, предотвращающих слипание крошки каучука, применяют стеарат кальция или магния, получаемые непосредственно в процессе эмульгирования полимеризата из стеариновой кислоты, едкого кали и хлорида кальция или магния при pH 7—8. Экономически предпочтительно вместо стеаратов применять соли металлов *трет*-алкилбензойных кислот, получаемых из доступного нефтяного сырья. Кроме того, возможно применение гидроксида магния или алюминия, получаемого при взаимодействии водорастворимых солей магния или алюминия и щелочей. Образующиеся при этом гидроксиды металлов и соли алкилбензойных кислот в 5—7 раз дешевле стеаратов.

В качестве антиагломераторов можно применять сополимеры стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль), растворимые производные целлюлозы, поливиниловый спирт, а также тальк, барит, каолин, кизельгур, фосфат кальция и др. Диспергирование полимера с одновременным нагревом частиц осуществляют в крошкообразователях инжекторного типа.

После первой ступени дегазации дисперсия каучука в воде, содержащая около 5 % полимера, концентрируется до содержания полимера примерно 10 % в специальных фильтрующих устройствах. Фильтр снабжен пульсационной камерой, куда подается азот под давлением (для предотвращения отложений каучука на внутренней поверхности фильтра).

Водная дисперсия каучука после дегазатора второй ступени направляется на выделение и сушку полимера.

Безводная дегазация полимеризата практически не используется, но заслуживает внимания сочетание безводной дегазации для предварительного удаления 50—70 % растворителя с последующей водной дегазацией.

Выделение товарного каучука состоит из нескольких операций: 1) предварительное концентрирование до влажности 50—

60 % на виброситах или в аппаратах типа отстойников (концентраторах); 2) механический отжим воды в червячном аппарате (экспеллере) до содержания воды 3—10 %; 3) сушка в червячных сушильных прессах (экспандерах), где влажный каучук нагревается до 150—190 °С и сжимается до 4,9 МПа.

Повышение температуры в червячном прессе происходит как за счет подачи пара, так и за счет теплоты, выделяющейся при деформации каучука и его трении о поверхность шнека и корпуса. Сжатие каучука обеспечивается переменным, уменьшающимся к выходу шагом шнека. Производительность экспандера регулируется изменением числа оборотов шнека, а степень сжатия — подбором соответствующей диафрагмы на выходе каучука из машины. Для уменьшения теплопотерь при работе и для разогрева при пуске агрегата корпус шнека снабжен рубашкой, обогреваемой паром давлением 1,67 МПа. Агрегат может иметь зону вакуумного отсоса или работать без нее.

Каучук, содержащий перегретую воду, выводится из пресса через калибровочную диафрагму в виде жгутов, которые разрезаются на куски длиной 10—15 мм вращающимися ножами. Перегретая вода при дросселировании до атмосферного давления вскипает, разрывая гранулы каучука, и в виде паров выбрасывается в атмосферу. Выходящий из диафрагмы каучук с остаточной влажностью 0,5—1,0 % (масс.) попадает на горизонтальный вибротранспортер, заключенный в специальную камеру. В камеру и под вибротранспортер вентиляторами подается нагретый до 110—140 °С воздух, который после насыщения водяными парами выбрасывается в атмосферу. Горячий воздух служит для удаления выделяющихся при дросселировании водяных паров и предотвращает конденсацию воды на поверхности камеры.

Высушенный каучук в виде крошки с остаточной влажностью 0,5 % (масс.) горизонтальным вибротранспортером подается в зону охлаждения и с температурой 40—50 °С направляется на спиральный виброподъемник. Здесь крошка обдувается горячим воздухом для удаления влаги с наружной поверхности. Окончательно высушенная крошка горизонтальным вибротранспортером и вибропитателем подается в загрузочный бункер автоматических весов и далее в брикетировочный пресс. Брикеты массой 25—30 кг при помощи ленточных транспортеров направляются в металлодетектор и на автоматически действующей машине заворачиваются в полиэтиленовую пленку. При использовании для упаковки полиэтиленовой пленки каучук предохраняется от доступа кислорода воздуха и влаги, при этом на заводах-потребителях нет необходимости удалять пленку с брикетов при переработке каучука, так как полиэтилен в малых количествах хорошо совмещается с полиизопреном, не ухудшая свойств вулканизатов.

В ряде случаев в производстве СКИ-3 для сушки каучука используют одно- и трехходовые конвейерные сушилки, где каучук в виде крошки сушится подогретым воздухом; этот способ неэкономичен и постепенно утрачивает свое значение.

2.4.3. Типы и свойства изопреновых каучуков

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

	I группа	II группа
Вязкость по Муни, не менее	60	50
Пластичность	0,30—0,40	0,41—0,50
Содержание золы, %, не более	0,7	0,7
Содержание металлов, %, не более		
медь	0,0002	0,0003
железо	0,006	0,006
титан	0,1	0,1
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,7
Содержание стеариновой кислоты, %	0,5—1,8	0,5—1,8
Содержание нафтама-2, %	0,4—0,8	0,4—0,8
Содержание 1,4-дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин, %	0,2—0,5	0,2—0,5
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее		
при 20 °С	26,5	25,5
при 100 °С	16,7	15,7
Относительное удлинение, %, не менее	700	700
Остаточное удлинение, %, не более	16	16

Выше уже отмечалось, что каучук СКИ-3 уступает натуральному как в невулканизованном состоянии, так и при сравнении свойств резин. Разработаны новые марки изопреновых каучуков, превосходящие СКИ-3 по некоторым показателям. Каучуки СКИ-3А (содержание геля до 7 %) и СКИ-3Ш (содержание геля ≈ 7 %) более стабильны по свойствам, чем СКИ-3, имеют повышенные физико-механические показатели и поэтому предназначены для замены НК в некоторых изделиях.

Путем модификации каучука СКИ-3 получен ряд новых каучуков, по отдельным показателям приближающихся к НК или даже превосходящих его. При введении карбоксильных групп в каучук путем оксосинтеза получен каучук СКИ-3К; СКИ-3Э и СКИ-3М — каучуки, содержащие соответственно эпоксидные и гидроксильные группы. При модификации полиизопрена малеиновым ангидридом или другими производными малеиновой кислоты получают каучук СКИ-3МА. Введение уже 1 % модификатора приводит к повышению прочности связи резин с кордом, улучшению упругих и упруго-гистерезисных показателей (табл. 17).

Наиболее высокими техническими свойствами характеризуется каучук

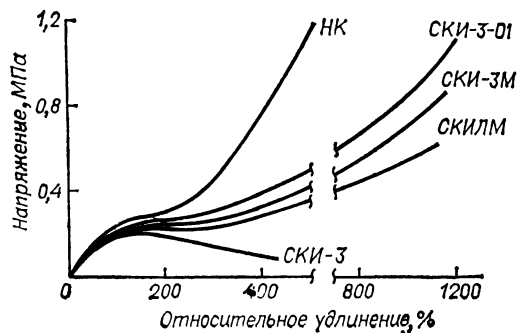


Рис. 85. Кривые напряжение — удлинение невулканизованных наполненных смесей на основе различных изопреновых каучуков.

Свойства каучуков, наполненных резиновых смесей и вулканизатов на основе изопреновых каучуков

Показатели	НК	СКИ-3	СКИ-3К	СКИ-3М	СКИ-3Э	СКИ-3МА
Каучук						
Условная прочность при растяжении, МПа	2,40	0,15	1,69	3,52	—	—
при 20 °С	0,05	—	0,19	1,10	—	—
при 70 °С						
Резиновые смеси						
Условное напряжение при удлинении 300 %	0,71	0,20	1,22	0,95	0,29	0,32
МПа						
Условная прочность при растяжении, МПа	1,58	0,19	3,50	2,63	0,92	1,49
Относительное удлинение при разрыве, %	630	1600	750	870	1370	1230
Вулканизаты						
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	19,0	13,5	15,8	17,3	18,4	17,0
Условная прочность при растяжении, МПа						
при 20 °С	33,0	32,5	30,0	34,0	29,8	31,0
при 100 °С	22,0	21,0	21,0	22,6	—	20,6
Относительное удлинение при разрыве, %	440	490	460	470	450	455
Выносливость, тыс. циклов	720	720	—	365	370	720
Эластичность по отскоку, %						
при 20 °С	52	53	56	58	47	75
при 100 °С	70	72	66	78	65	75
Теплообразование по Гудричу, °С	57	56	62	53	—	52
Прочность связи резины со сталью, МПа	0,95	0,03	0,73	2,5	—	—

СКИ-3-01, обладающий повышенной когезионной прочностью сырых резиновых смесей (рис. 85); резины на основе этого каучука по эластическим свойствам практически идентичны резинам из НК, характеризуются несколько меньшим теплообразованием, но уступают им по сопротивлению раздиру и модулю упругости. Ниже приведены свойства каркасных резин на основе изопреновых каучуков;

	НК	СКИ-3	СКИ-3-01
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	13,0	10,0	11,5
Условная прочность при растяжении, МПа			
при 23 °С	29,0	28,0	28,5
при 100 °С	18,0	17,0	16,8
Относительное удлинение при разрыве, %	540	600	540
Сопротивление раздиру, кН/м	120	100	97
Эластичность по отскоку, %			
при 23 °С	49	49	54
при 100 °С	61	63	69
Сопротивление многократному изгибу, тыс. циклов	100	65	95
Сопротивление многократному растяжению, тыс. циклов	100	65	90
Прочность связи с кордом 23 КНТС по Н-методу при 120 °С, Н	90	88	89

Изопреновые каучуки, являющиеся каучуками общего назначения, применяют вместо натурального как самостоятельно, так и в сочетании с другими эластомерами при изготовлении практически всех резиновых изделий: шин, разнообразных резинотехнических изделий (транспортные ленты, рукава, формовые и неформовые детали и др.), резиновой обуви. Изопреновые каучуки, содержащие неокрашивающие и нетоксичные стабилизаторы (СКИ-ЗНП), применяют для изготовления медицинских изделий, резин, контактирующих с пищевыми продуктами, и изделий широкого потребления (игрушки, мячи и т. д.). Изопреновый каучук СКИ-ЗД используют в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных резин, каучук СКИ-ЗВ предназначен для вакуумной техники. На основе СКИ-З получают изопреновый латекс и эбониты.

Кроме каучуков, содержащих преимущественно 1,4-*цис*-звенья, в нашей стране и за рубежом производится 1,4-*транс*-полиизопрен. Его синтез осуществляется также полимеризацией изопрена в растворителе на катализаторах Циглера — Натта. В качестве переходного металла в составе таких катализаторов чаще всего используется ванадий.

Отечественный *транс*-полиизопрен выпускается под торговой маркой СГ, его зарубежным аналогом является канадский полимер полисар-Х-414, а природными аналогами — гуттаперча и балата. В отличие от природных полимеров, синтетические имеют более высокую молекулярную массу и требуют пластикации, они содержат определенное количество геля. Основное назначение 1,4-*транс*-полиизопрена — использование в качестве термопластичного материала в ортопедии и восстановительной хирургии (отечественный материал поливик), а также в качестве клеев для различных материалов.

2.5. БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Бутадиеновые каучуки были первыми в мире промышленными синтетическими каучуками, полученными в нашей стране по технологии, разработанной Лебедевым. Это был На-бутадиеновый

каучук (СКБ), получавшийся жидкофазной полимеризацией в массе. В дальнейшем была разработана газофазная полимеризация бутадиена как на металлическом натрии, так и с использованием калия и лития — каучуки СКВ и СКБМ. В настоящее время технология производства этих каучуков морально устарела, и в перспективе их выпуск будет прекращен. Замена каучуков СКБ и СКБМ производится как стереорегулярными бутадиеновыми каучуками с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев, так и полибутадиенами со значительным количеством 1,2-звеньев.

Современная промышленная технология стереорегулярных бутадиеновых каучуков базируется на каталитической полимеризации в растворах углеводов. В СССР такие каучуки (СКД) по объему производства занимают третье место (после изопреновых и бутадиен-стирольных), и их доля в общем выпуске СК составляет в настоящее время около 15 %, тогда как Na-бутадиенового — около 2 %.

В капиталистических странах бутадиеновые стереорегулярные каучуки являются одними из ведущих синтетических каучуков массового спроса; их доля в общем производстве СК достигла в 1980 г. примерно 17 % и по прогнозам сохранится на этом уровне до 2000 года. Крупнейшими производителями 1,4-*цис*-полибутадиена являются США (406 тыс. т в 1982 г.), Япония (258 тыс. т в 1981 г.), Франция (156 тыс. т в 1981 г.).

Ассортимент применяемых каталитических систем необычайно широк — это комплексные металлоорганические катализаторы с использованием различных переходных металлов (Ti, Co, V, Ni, Mo, лантаноиды), а также литий- и натрийорганические соединения.

Наибольшее распространение в промышленности получила «титановая» каталитическая система, разнообразные варианты которой предусматривают использование каталитических комплексов на основе тетраиодида (либо смешанных хлорид-иодидов) титана и триизобутилалюминия.

Около 30 % бутадиеновых каучуков в странах Западной Европы и в Японии производится с использованием «кобальтовой» каталитической системы. В нашей стране также разработана технология получения бутадиеновых каучуков на кобальтовых системах (СКД-2), но в промышленности такие каучуки не выпускаются. В отличие от каучуков, получаемых на титановых каталитических системах, эти полимеры характеризуются более высоким содержанием 1,4-*цис*-структур, широким ММР и значительной разветвленностью (табл. 18).

Кобальтовые каталитические системы обычно состоят из галогенидов или органических соединений кобальта (хлорид, оксид, сульфат, ацетилацетонат, октоат, галогенид-пиридиновые комплексы и др.) и алюминийорганических соединений. Триалкилалюминий в таких системах малоэффективен и поэтому используется в сочетании с активирующими добавками (вода, кислота Льюиса); более активны диалкилалюминийхлориды или

Характеристика бутадиеновых каучуков

Марка каучука	Содержание звеньев, %			$T_c, ^\circ C$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Разветвленность	Хладотекучесть, мм/ч
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-				
СКБ	10—15	15—25	65—70	—50	15—20	Значительная	Отсутствует
СКВ	15—20	25—35	50—55	—60	10—15	»	»
СКБМ	30—35	45—55	15—20	—75	10—15	»	»
СКД-СР	5—10	10—15	75—85	—40	2—3	—	»
СКДЛ	35—40	45—55	10—15	—95	1,2	Отсутствует	80—150
СКД	87—93	3—8	3—5	—105	1,5—5,0	Очень слабая	5—15
СКД-2	93—96	2—4	2—4	—107	3—5	Значительная	2—6
СКД-3	94—97	1—3	1—3	—110	5—8	»	5—10

алкилалюминийсесквихлориды, однако и они часто применяются с активаторами. В качестве активатора используют пиридин или другие доноры, количество которых влияет как на кинетику полимеризации, так и на свойства получаемого полимера. Так, увеличение молярного соотношения пиридин : кобальт [в каталитической системе $Al(C_2H_5)_2Cl : CoCl_2 : \text{пиридин}$] от 1:1 до 4:1 приводит к повышению конверсии бутадиена через 16 ч процесса при $5^\circ C$ от 23 до 94 %, но при этом характеристическая вязкость полимера снижается с 7,18 до 3,24 дл/г, а содержание 1,4-цис-звеньев — с 98,6 % до 96,4 %.

Высокая разветвленность макромолекул полимера, получаемого на кобальтовых катализаторах, приводит к повышенной вязкости полимеризата, особенно при получении каучуков с высокой молекулярной массой. Чтобы избежать высоких технико-экономических затрат и интенсифицировать работу узла полимеризации, в ФРГ полимеризацию бутадиена на кобальтовых системах проводят в две стадии. Вначале в отделении полимеризации получают каучук с невысокой молекулярной массой (вязкость по Муни 45—50), а затем на второй стадии доводят степень полимеризации до требуемой введением в раствор реакционноспособного галогенида, например трет-бутилхлорида. При этом без изменения микроструктуры полимера и без образования геля получают каучук с вязкостью по Муни около 100.

Регулирование молекулярной массы каучуков осуществляют путем введения регуляторов (водород, этиленовые мономеры).

Микроструктура полибутадиена, получаемого на кобальтовых катализаторах, зависит от соотношения $Co : Al$. Например, при низких значениях $Al : Co$ получают полимеры с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев, при увеличении этого соотношения может быть получен кристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиен. Большое влияние на микроструктуру полимера оказывает порядок смешения компонентов катализатора, присутствие

мономера, тип растворителя, наличие модификатора — активатора катализатора.

Очень близки по микроструктуре к каучукам типа СКД-2 (см. табл. 18) полибутадиены, получаемые на «никелевых» катализаторах. Эти каталитические системы, разработанные в нашей стране под руководством Долгопоска, легли в основу технологии синтеза стереорегулярных бутадиеновых каучуков СКД-3. Их достоинствами являются высокие скорости полимеризации при низком расходе катализатора, возможность использования в качестве растворителя алифатических углеводородов. Например, применение гексановой фракции позволяет получать раствор полибутадиена с концентрацией около 15 %, имеющий относительно невысокую вязкость. При замене алифатического растворителя на ароматический изменяется микроструктура полимера.

Никелевые каталитические системы могут быть гомогенными и гетерогенными, они могут получаться аналогично кобальтовым, т. е. при взаимодействии производных никеля и алюминийорганических соединений, или в виде π -аллильных комплексов никеля с мономером, активируемых кислотой Льюиса или электронодонором.

Каучуки типа СКД-3 имеют высокую разветвленность макромолекул, подобно полибутадиену СКД-2. С одной стороны, это создает определенное преимущество перед линейным полимером СКД, поскольку повышает каркасность резиновых смесей. Но одновременно разветвленность приводит к повышению склонности полимеров к механодеструкции.

С использованием никелевой каталитической системы в нашей стране производится низкомолекулярный 1,4-*цис*-бутадиеновый каучук СКДН-Н, используемый в лакокрасочной промышленности или в качестве мягчителя бутадиеновых высокомолекулярных полимеров. Для его получения применяют катализатор, состоящий из нафтената никеля, этилалюминийсесквихлорида и электронодонора.

Большую группу бутадиеновых каучуков составляют полимеры, получаемые полимеризацией в растворе с применением *литий- или натрийорганических каталитических систем*. Первые более распространены и выпускаются в нашей стране в промышленном масштабе. За рубежом на их долю приходится около 15 % от общего объема бутадиеновых каучуков. Отечественные каучуки этого типа имеют марки СКДЛ, СКДЛПР, СКД-СР. Они не являются стереорегулярными каучуками (см. табл. 18) и, в отличие от 1,4-*цис*-полибутадиенов, характеризующихся широким ММР, имеют узкое ММР и поэтому по технологическим свойствам уступают СКД. Применение дивинилбензола в производстве каучуков СКДЛ-ПР и СКД-СР диктуется необходимостью снижения хладотекучести полимеров.

Натрийорганические катализаторы долгие годы не применялись из-за их неактивности в углеводородах, а также из-за большой доли реакций переноса и обрыва кинетических цепей на

этих катализаторах, что препятствует получению высокомолекулярных полимеров. В последние годы получены высокомолекулярные 1,2-полибутадиены с применением Na-олигомера α -метилстирола (катализатор) и триизобутилалюминия (сокатализатор).

2.5.1. Технология получения бутадиеновых каучуков на катализаторах Циглера — Натта

Основные закономерности процесса полимеризации бутадиена на титановой каталитической системе и его технологическое оформление имеют много общего с производством каучука СКИ-3. Полимеризация проводится по непрерывной схеме в батарее из 5—6 последовательно соединенных реакторов.

Каталитический комплекс образуется при взаимодействии триизобутилалюминия с галогенидом титана, но, в отличие от производства СКИ-3, он не готовится заранее, а получается при подаче компонентов катализатора в полимеризаторы. На скорость полимеризации, молекулярную массу и ММР каучука существенное влияние оказывает соотношение $Al:Ti$. Избыток галогенида титана недопустим, так как вызывает различные побочные процессы, протекающие по катионному механизму, а при соотношениях $Al:Ti$, близких к 1, образуется высокомолекулярный полибутадиен, обладающий неудовлетворительными технологическими свойствами. Поэтому обычно применяют избыток триизобутилалюминия. Для проведения полимеризации с высокими скоростями обычно применяют соотношения $Al:Ti$, равные 2,5—3,0, при дозировках галогенида титана 0,4—0,5 ммоль на 100 г бутадиена.

Триизобутилалюминий участвует в реакциях передачи кинетической цепи, и поэтому увеличение его избытка приводит к снижению молекулярной массы каучука. Это можно проследить по зависимости вязкости каучука по Муни и его пластичности от соотношения компонентов каталитического комплекса (рис. 86), причем при изменении этого соотношения от 1,8 до 3,5 коэффициент полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ каучука изменяется в интервале от 1,6 до 2,3.

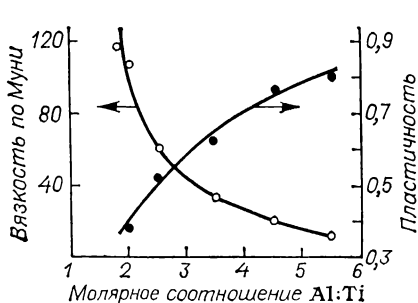


Рис. 86. Влияние состава каталитического комплекса на технологические свойства каучука СКД.

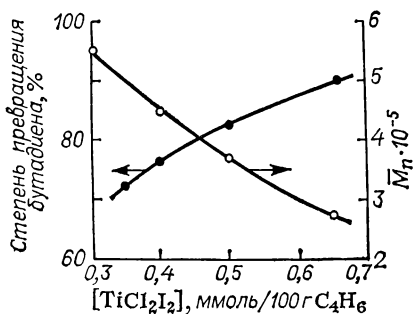


Рис. 87. Зависимость степени превращения бутадиена и молекулярной массы каучука от концентрации каталитического комплекса ($Al:Ti=2,5$).

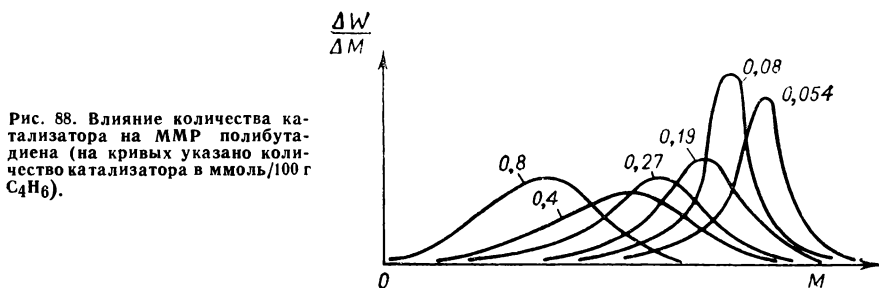


Рис. 88. Влияние количества катализатора на ММР полибутадиена (на кривых указано количество катализатора в ммоль/100 г C_4H_6).

Изменение дозировки катализатора влияет на скорость полимеризации, молекулярную массу (рис. 87) и ММР полимера (рис. 88). Увеличение дозировок каталитического комплекса ускоряет полимеризацию и способствует улучшению технических свойств вулканизатов, но слишком резкое снижение молекулярной массы нежелательно из-за ухудшения технических свойств резин. Кроме того, с уменьшением молекулярной массы каучука затрудняется отмывка полимеризата от продуктов дезактивации катализатора вследствие образования устойчивых эмульсий полимеризата в воде.

Увеличение концентрации мономера в шихте равноценно повышению дозировки π -донора и поэтому должно оказывать положительное воздействие на микроструктуру полимера:

Концентрация бутадиена, % (масс.)	10	10	20	20
Концентрация TiI_2Cl_2 , ммоль/ m^3	1,0	2,0	1,0	2,0
Содержание звеньев 1,4- <i>цис</i> при степени превращения 40 %	46	42	76	55

Приведенные данные показывают, что низкие дозировки катализатора благоприятно влияют на микроструктуру полимера. Применение повышенных дозировок мономера способствует улучшению как качества полимера, так и технико-экономических показателей процесса, но приводит к повышению тепловой нагрузки в первом полимеризаторе каскада.

Несмотря на то что бутадиен с растворителем и растворы компонентов катализатора перед полимеризацией охлаждаются в пропановых холодильниках до температуры $-25^\circ C$, а в рубашках полимеризаторов циркулирует рассол с температурой $-15^\circ C$, при высокой концентрации мономера в первом полимеризаторе возможно повышение температуры до $30^\circ C$ и выше. Это нежелательно, так как приводит к образованию заметных количеств циклических низкомолекулярных продуктов, основную массу которых составляют 4-винил-1-циклогексен и 2,4,6,10-додекатетраен. Последний при окислении образует пероксидные продукты, способные при нагревании самовоспламеняться. В конечном итоге олигомеры распределяются между кубовыми остатками после ректификации возвратного растворителя, товарным

каучуком и воздухом, выбрасываемым из сушильных агрегатов в атмосферу, что сильно загрязняет воздушный бассейн. Поэтому обычно содержание бутадиена в шихте около 12 % (масс.). Для снижения тепловой нагрузки первого реактора поток растворов мономера и компонентов катализатора разделяют на 2—3 части, одновременно подаваемые в первые два-три реактора каскада.

В качестве растворителя в производстве каучука СКД применяют толуол, и по окончании процесса в полимеризате содержится около 10 % (масс.) полимера при получении ненаполненных каучуков и около 8 % (масс.) в производстве полимеров, наполненных маслом и техническим углеродом. Продолжительность полимеризации до достижения конверсии бутадиена 90 % составляет 4—5 ч.

Полимеризат из последнего реактора каскада поступает в смесители для дезактивации каталитического комплекса, осуществляемой раствором едкого кали. Поскольку дозировка галогенида титана при производстве каучука СКД очень низка, полимеризат не отмывают от продуктов дезактивации катализатора, а направляют противостарителем и направляют на дегазацию и выделение каучука.

Противостаритель обычно вводится в виде раствора в толуоле, смешение которого с полимеризатом проводят в интенсивном смесителе.

Дегазация каучука СКД проводится в одну ступень в дегазаторе, имеющем 3—4 тарелки с перемешивающими устройствами. В остальном процесс аналогичен дегазации в производстве каучука СКИ-3. После предварительного эмульгирования и крошкообразования пульпа, содержащая около 5 % полимера, поступает в верхнюю часть дегазатора. Дегазатор снабжен глухой тарелкой, переток пульпы из верхней его части в нижнюю сепарационную часть осуществляется по переточной трубе, имеющей два дросселирующих вентиля. С верхней тарелки дегазатора по выводной трубе пульпа отводится в отделитель для частичного ее концентрирования. Вода из отделителей используется для предварительного эмульгирования полимеризата. Пульпа с концентрацией около 10 % поступает на вторую тарелку дегазатора, а затем через переливные устройства — на третью и на глухую тарелки. Для предотвращения налипания полимера и забивки отделитель снабжен пульсационной камерой, в которой потоком острого пара создается возвратно-поступательное движение пульпы каучука. При перетоке пульпы с глухой тарелки в нижнюю сепарирующую часть дегазатора проводится дросселирование с давления 0,34 МПа до атмосферного. В результате этого образуется вторичный химически загрязненный пар, теплота которого используется в дегазаторе путем эжектирования паром более высокого давления.

Водная пульпа дегазированного каучука непрерывно откачивается в отделения выделения, сушки и упаковки каучука. Ниже приведен режим работы дегазатора:

Дегазационная часть		Сепарационная часть	
Температура верха, °С	124	Температура, °С	100
Давление воды, МПа	0,29	Давление	Атмосферное
Температура низа, °С	138		
Давление низа, МПа	0,34		

Отогранные пары углеводородов и воды из верхней части дегазатора поступают в отделитель, орошаемый циркуляционной водой, и после улавливания микрокрошки каучука направляются на конденсацию и разделение. Циркуляционная вода с частицами каучука возвращается на верхнюю тарелку дегазатора.

Выделение каучука, сушка и упаковка проводятся в соответствии с общепринятой для растворных каучуков технологией. Товарный каучук СКД имеет следующий состав, % (масс.):

Полибутадиен	98—99
Зола, не более	0,4
Металлы, не более	
медь	0,0002
железо	0,007
Стабилизатор	0,8—1,2
Потери массы при 105 °С, не более	0,5

2.5.2. Типы и свойства бутадиеновых каучуков

Стереорегулярные 1,4-*цис*-бутадиеновые каучуки СКД в зависимости от вязкости по Муни (M_{100}) выпускаются трех марок: I ($M_{100} = 30 \div 50$), II ($M_{100} = 40 \div 50$), III ($M_{100} = 51 \div 60$). По технологическим свойствам эти каучуки уступают всем другим каучукам массового спроса. Некоторое улучшение их вальцуемости, каландруемости, клейкости и других технологических свойств достигается при их совместном использовании с низкомолекулярными бутадиеновыми каучуками типа СКДН-Н или другими каучуками.

В последние годы разработаны новые марки бутадиеновых стереорегулярных каучуков (СКД-5), получаемых на никелевых каталитических системах. Каучук СКД-5 характеризуется более высоким содержанием звеньев 1,4-*цис* по сравнению с каучуком СКД (97 и 89—93 % соответственно). В процессе их синтеза не образуются олигомеры, а каучук по сравнению с СКД имеет более широкое ММР ($M_w/M_n = 3,6 \div 4,5$), а потому лучшие технологические свойства. Недостатком каучука СКД-5 является низкая морозостойкость; его аналог — каучук СКД-5М по морозостойкости аналогичен каучуку СКД, но превосходит его по технологическим свойствам. Ниже приведены температуры стеклования и коэффициенты морозостойкости этих каучуков:

	СКД	СКД-5	СКД-5М
Температура стеклования, °С	—109	—112	—112
Коэффициент морозостойкости по прочности при растяжении			
при —45 °С	0,88	0,10	0,90
при —55 °С	0,75	Замера	0,80

При введении в состав макромолекул небольшого количества пипериленовых звеньев [9—10 % (масс.)] получают каучук СКДП (разных марок в зависимости от вязкости по Муни). Такие каучуки имеют более низкую скорость кристаллизации, и поэтому их морозостойкость может быть полнее использована, чем для каучука СКД:

	СКД I марка	СКД II марка	СКДП I марка	СКДП II марка
Содержание звеньев	90	93	92	92
1,4-цис, %				
Вязкость по Муни	34	44	35	45
Температура плавления, °С	—34	—32	—37,5	—37
Скорость максимума кристаллизации при —56 °С, %/ч	10	Очень быстро	2,4	3,7
Полупериод кристаллизации при —56 °С, мин	11	То же	45	33
Глубина кристаллизации, %	2,4	»	2,5	2,5

Ниже приведены физико-механические показатели вулканизатов некоторых промышленных бутадиеновых каучуков:

	СКДЛ	СКД	СКД-2	СКД-3	СКД-5	СКДП
Вязкость каучука по Муни	46	45	42	43	41	43
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	13,0	9,7	11,8	11,0	10,0	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	18,0	19,4	20,6	19,2	20,6	19,0
Относительное удлинение при разрыве, %	400	480	470	485	490	480
Относительное остаточное удлинение, %	4	7	10	6	10	6
Эластичность по отскоку при 20 °С/100 °С, %	—	54/55	—	—	51/52	53/53

Для улучшения технологических свойств каучука СКД целесообразно наполнять его на стадии раствора маслом и техническим углеродом. Для получения маслonaполненных каучуков подогретое масло вводят в раствор полибутадиена перед дегазацией и после эффективного перемешивания дегазацию, выделение и сушку каучука осуществляют обычными приемами. В производстве маслonaполненных каучуков применяют минеральные масла трех типов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Выбор типа масла определяется его совместимостью с эластомером, влиянием на технологические и эксплуатационные свойства резин, стоимостью и доступностью. Масла, применяемые для наполнения каучуков, должны иметь температуру вспышки выше 250 °С и возможно более низкую температуру застывания. Лучшей совместимостью с бутадиеновыми каучуками обладают парафиновые и нафтеновые масла, однако находят применение и высокоароматические масла, содержащие более 80 % ароматических углеводородов. Маслonaполненные бутадиеновые каучуки обозначают как СКДМ с числовыми индексами, показывающими количество введенного масла. С увеличением содержания масла в полибутадиене-

не облегчается его переработка, однако снижаются технические свойства вулканизатов:

	СКД	СКДМ-30	СКДМ-50
Вязкость по Муни	60	32	27
Пластичность	0,40	0,56	0,53
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	8,1	5,5	5,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,5	17,7	14,3
Относительное удлинение, %	590	660	575
Относительное остаточное удлинение, %	10	12	9
Твердость по ТМ-2	67	62	56
Эластичность по отскоку, %	52	46	46

При смешении каучука СКД с техническим углеродом на обычном смесительном оборудовании трудно достичь однородного распределения наполнителя. Значительно лучшие результаты достигаются при его введении в раствор каучука. Для введения технического углерода в каучук имеется два способа:

1) предварительное диспергирование наполнителя в толуоле в присутствии небольшого количества каучука (до 5 % от общей массы дисперсии) и последующее смешение полученной дисперсии с необходимым количеством полимеризата перед дегазацией;

2) смешение водной дисперсии наполнителя с раствором или водной эмульсией раствора каучука в присутствии поверхностно-активных веществ.

Второй способ считается более рациональным и экономичным.

Наиболее эффективно одновременное введение в каучук масла и технического углерода, при этом в обозначение марки каучука вводят буквы М и С, например, СКДМ-30С-65 (30 и 65 — количества введенных масла и технического углерода соответственно).

Для ненаполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков характерна совместимость со многими другими каучуками. Например, при получении протекторных резин для грузовых автомобильных шин СКД часто смешивают с изопреновым или бутадиен-стирольным каучуком.

Вулканизаты каучука СКД по прочности превосходят резины из многих каучуков нерегулярного строения. Особенно ценны такие их эксплуатационные свойства, как износостойкость, сопротивление истиранию, морозостойкость, широкий температурный интервал эластичности, минимум гистерезисных потерь и внутреннего теплообразования, меньшая по сравнению с другими каучуками склонность к образованию трещин при динамических нагрузках. Вместе с тем резины из полибутадиена уступают полиизопреновым по усталостной выносливости и сопротивлению раздиру.

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки находят применение для изготовления транспортерных лент, изоляции кабелей, низа резиновой обуви, морозостойких резиновых изделий.

Начиная с 1977 г. в нашей стране выпускается каучук СКДСР, получаемый полимеризацией в толуоле бутадиена в присутствии *n*-бутиллития и электронодонорных соединений, например диглима (диметилловый эфир диэтиленгликоля). Они содержат значительное количество (70—80 %) 1,2-звеньев и предназначены для замены каучуков СКБ. Технология получения этих каучуков мало чем отличается от производства СКД. Процесс полимеризации разделяют на два этапа: вначале под действием катализаторов получают полибутадиениллитий, а затем на второй стадии в каскаде реакторов получают в присутствии дивинилбензола частичношитый полимер.

В зависимости от типа противостарителя и присутствия масла выпускаются следующие марки каучука:

СКД-СР — стабилизатор нафтам-2;

СКД-СРС — неокрашивающий стабилизатор агидол-2;

СКД-СРМ и СКД-СРСМ — маслонеполненные каучуки с окрашивающим и неокрашивающим стабилизатором.

В силу более высоких прочностных показателей и лучшей однородности эти каучуки уже полностью заменили СКБ в производстве асбестотехнических и многих резинотехнических деталей, стройматериалов, искусственной кожи, изделий для электротехнической промышленности. Однако по сравнению с каучуком СКБ они характеризуются худшими технологическими свойствами и при получении «мягких» резин требуют использования эффективных мягчителей.

2.6. БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

Основное количество сополимерных бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков получают радикальной полимеризацией в эмульсии. В последние годы развивается новое направление синтеза таких каучуков — сополимеризация в растворе на литийорганических катализаторах. В настоящее время технология синтеза растворных сополимеров сложнее традиционной эмульсионной, и их себестоимость оказывается более высокой. Работы по совершенствованию растворной полимеризации позволяют несколько улучшить технико-экономические показатели процесса, но пока этот метод более оправдан для промышленного синтеза термоэластопластов, получение которых методами эмульсионной сополимеризации невозможно.

При полимеризации на литийорганических катализаторах можно получать два типа сополимеров:

1) статистические (ДССК), не содержащие стирольных микроблоков; по сравнению с сополимерами, полученными по радикальному механизму, они содержат меньше низкомолекулярных фракций, их макромолекулы практически не имеют разветвлений и обладают повышенным содержанием бутадиеновых звеньев в положении 1,4-*цис* и пониженным — в положении 1,2;

2)лочные, обладающие свойствами термоэластопластов и способные перерабатываться методами жидкого формования.

2.6.1. Статистические бутадиен-стирольные сополимеры

В составе макромолекул имеются бутадиеновые звенья всех типов, и свойства вулканизатов определяются главным образом содержанием 1,2-звеньев, при увеличении их содержания наблюдается снижение эластичности, прочностных показателей резин, возрастает температура стеклования:

	Образец 1 *)	Образец 2 *)
Содержание звеньев, %		
1,4- <i>цис</i>	43	28
1,4- <i>транс</i>	46	38
1,2-	11	34
Температура стеклования, °С	—78	—58
Условная прочность при растяжении, МПа		
при 20 °С	28,0	25,0
при 100 °С	11,3	9,5
Относительное удлинение при разрыве, %	580	540
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	47	38
при 100 °С	54	52

*) Содержание связанного стирола 25%.

Содержание связанного стирола в различных марках ДССК находится в пределах 15—25 %, близким к оптимальному для получения шинных резин считают 18 %. С увеличением содержания стирола улучшаются технологические свойства резин, но ухудшаются их прочностные и эластические показатели, морозо- и износостойкость.

Большое влияние на свойства вулканизатов оказывает распределение стирола по длине цепи. Статистические сополимеры могут содержать некоторое количество микроблоков полистирола. Это вызывает ухудшение прочностных свойств и повышение теплообразования вулканизатов.

Константы сополимеризации бутадиена со стиролом в алифатических и ароматических углеводородах зависят от многих факторов: типа растворителя, температуры процесса, типа катализатора. Так, если на литийорганических катализаторах мономеры резко различаются по активности (бутадиен на 2—3 порядка активнее стирола), то при модификации катализатора соединениями других щелочных металлов или полирными соединениями (эфир, аминсоединения, фосфор- и сераорганические продукты) удается сблизить активности мономеров. Этим широко пользуются в промышленности, поскольку удается достигать статистического распределения звеньев при непрерывной подаче шихты требуемого состава в каскад реакторов.

Для модификации катализатора часто используют электронодонорные растворители или алкоголяты щелочных металлов. Недостатком первых является повышение содержания в полимере звеньев 1,2-, что вредно отражается на качестве вулканизатов.

Например, если в отсутствие модификатора содержание 1,2-звеньев составляет 8—10 %, то в присутствии диэтилового эфира или тетрагидрофурана их количество возрастает до 60 и 80 % соответственно. Одновременно со сближением констант сополимеризации мономеров полярные добавки вызывают ускорение полимеризации. Так, модификация *втор*-бутиллития тетрагидрофураном приводит к ускорению полимеризации более чем в 100 раз, а значения констант сополимеризации в присутствии 3 моль/л тетрагидрофурана составляют: $r_1 = 1,030$ (бутадиен), $r_2 = 0,744$ (стирол).

Наиболее эффективно в качестве модификатора катализатора применять алкоголяты калия, поскольку при малых дозировках они практически не влияют на микроструктуру бутадиеновых звеньев, но способствуют ускорению полимеризации в 2,5—3 раза и позволяют сблизить константы сополимеризации. Например, при соотношении $K : Li = 0,04 \div 0,05$ в полимере не содержится полистирольных блоков.

Существует и другой способ получения статистических сополимеров бутадиена со стиролом, когда состав сополимера регулируют скоростями подачи мономеров. Например, если смесь мономеров подавать со скоростью более низкой, чем скорость полимеризации, то состав сополимера полностью соответствует составу исходной смеси мономеров. Однако проведение такого процесса малоэффективно из-за его невысокой скорости.

Технология получения ДССК имеет много общего с процессами получения растворных бутадиеновых и изопреновых каучуков. Особенности этого процесса являются практически полное исчерпание мономеров и, следовательно, упрощение схемы переработки возвратных продуктов; сравнительно низкий расход катализатора; высокая температура полимеризации (60—80 °C), позволяющая использовать в качестве теплоносителя воду.

В качестве растворителя применяют смесь циклогексана и гексановой фракции в соотношении 75:25. Смесь растворителя и мономеров заданного состава после химической очистки от микропримесей на соединениях лития (дилитийполибутадиен и бутиллитий, растворенные в гексановой фракции) поступают в первый аппарат каскада реакторов. Сюда же подается катализатор, представляющий собой смесь бутиллития и бутилата калия в растворителе — гексановой фракции. Обычно работает 2—3 полимеризатора, режим полимеризации следующий:

Полимеризатор	1-й	2-й	3-й
Температура, °C	60±5	65±5	70±5
Степень превращения, %	60—70	95	100
Время пребывания, ч	2	2	2

Полимеризат содержит около 15 % каучука и имеет высокую вязкость 20—40 Па · с. Это связано как с высокой молекулярной массой сополимера $(3 \div 3,5) \cdot 10^5$, так и с ассоциацией живущего полимера. После дезактивации катализатора водой вязкость раствора уменьшается в несколько раз. Одновременно с дезактива-

цией катализатора полимеризат смешивают с водной суспензией стабилизатора. Дегазация, выделение и сушка сополимеров проводятся по типовым схемам.

В зависимости от содержания связанного стирола в нашей стране выпускаются следующие марки таких каучуков: ДССК-10, -18, -25, -40, -65, -85. Каучуки могут быть как линейного, так и звездчатого строения. Последние получают путем сшивания живущего полимера полигалогенными соединениями $C_2H_4Br_2$, PCl_3 , $SiCl_4$ и др. В зависимости от функциональности сшивающего агента получают 3-, 4- и более лучевые полимеры. При переходе от линейных сополимеров к звездчатым заметно снижается хладотекучесть, но обычно ухудшаются технологические свойства резиновых смесей. Разветвленные полимеры в названии промышленной марки имеют букву «Р», например, ДССК-25Р.

Как каучуки массового назначения наиболее распространены ДССК-18 и ДССК-25. По сравнению с эмульсионными каучуками они более предпочтительны в шинных резиновых смесях, так как их вулканизаты отличаются лучшими эластическими свойствами, стойкостью к истиранию, повышенным сопротивлением растрескиванию, низким теплообразованием. Шины с протектором на основе растворных каучуков характеризуются хорошим сцеплением с мокрой дорогой. Такие каучуки легко совмещаются с другими ненасыщенными каучуками, имеют хорошую текучесть и шприцуемость и могут применяться для производства обуви, шприцованных изделий и покрытий для полов.

2.6.2. Блочные бутадиен (изопрен)-стирольные каучуки

Практический интерес представляют трехблочные сополимеры, в которых срединный блок представлен звеньями гибкоцепного полимера (бутадиена или изопрена), а концевые — звеньями жесткоцепного полимера (стирол, α -метилстирол). Такие сополимеры гетерофазны при обычных температурах. Стирольные микроблоки сегрегируются в эластичной матрице с образованием доменов размером 10—40 нм, выполняющих функцию физической сшивки. Чтобы сополимер обладал хорошей эластичностью и термопластичностью, необходимо, чтобы содержание гибкоцепных блоков превышало 50 %.

Бутадиен или изопрен образуют блоки, состоящие из нерегулярно присоединяющихся звеньев. Например, в изопрен-стирольных термоэластопластах изопреновый блок содержит 70—80 % 1,4-*цис*-, 15-25 % 1,4-*транс*-, 4—5 % 3,4-звеньев. Температура стеклования изопренового блока от —60 до —70 °С. Бутадиеновый блок обычно содержит 40—45 % 1,4-*цис*-, 8—12 % 1,2-звеньев и имеет температуру стеклования от —90 до —100 °С. Блоки полистирола построены атактически, и размеры образуемых ими доменов зависят от молекулярной массы блока. Соответственно литьевые свойства термоэластопластов и физико-механические показатели материала зависят от размеров блоков (рис. 89).

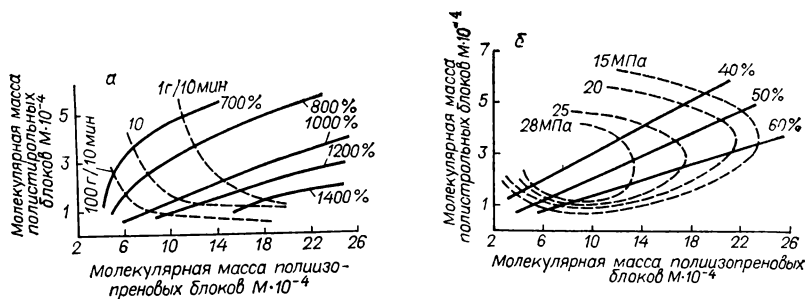


Рис. 89. Влияние молекулярной массы блоков на свойства изопрен-стирольных термоэластопластов:

α — показатель текучести расплава (при 193 °С и 0,22 кН, — — —), относительное удлинение при разрыве (—); δ — условная прочность при растяжении (— — —), эластичность по отскоку (—).

Процесс получения термоэластопластов может осуществляться по двум вариантам. И в том, и в другом случае применяют литийорганический катализатор, и процесс проводят в алифатическом или ароматическом растворителе. Поскольку ароматические углеводороды участвуют в реакциях переноса кинетических цепей, особенно заметных при повышении температуры процесса, то предпочтительнее применять алифатические или циклоалифатические растворители. В качестве катализатора, как правило, применяют *втор*-бутиллитий, позволяющий получать полимеры с узкими ММР.

В первом варианте процесс получения каучука может проводиться по непрерывной схеме, а блочность полимера достигается за счет большой разности в константах сополимеризации мономеров. Однако при этом не удастся получить трехблочные сополимеры, и всегда какая-то часть стирола статистически распределится в составе бутадиеновых (изопреновых) блоков.

Второй вариант, принятый в отечественной промышленной технологии, состоит в периодической последовательной полимеризации стирола, бутадиена (изопрена) и вновь стирола. Если на первой или третьей стадии ввести α -метилстирол, то образуется бутадиен-стирол-метилстирольный сополимер. На каждой из стадий мономер полностью исчерпывается. Если на первой стадии температура составляет 40—45 °С, то на второй и третьей 50—60 °С и 70—80 °С соответственно. Продолжительность первой и третьей стадий — 1 ч, второй — 5 ч. При использовании на третьей стадии α -метилстирола обычно в систему вводят полярные добавки, поскольку этот мономер полимеризуется менее активно, чем стирол.

Деактивация катализатора проводится стабилизатором, например агидолом-1, вводимым в виде раствора. Дегазацию блочных сополимеров можно проводить как путем традиционной водной дегазации, так и безводным способом на обогреваемых валковых машинах. Каучук далее гомогенизируется в червячном прессе, гранулируется и упаковывается.

Обозначения промышленных марок термоэластопластов зависят от типа применяемых мономеров и содержания связанного стирола или α -метилстирола, показываемого цифрами после буквенных обозначений. Так, бутадиен-стирольные или бутадиен-метилстирольные сополимеры обозначают как ДСТ-30, ДМСТ-35 (линейные) или ДМСТ-Р (разветвленные). Изопрен-стирольные термоэластопласты имеют марки ИСТ-15, ИСТ-30, ИСТ-40.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты обладают наиболее ценным комплексом свойств при содержании связанного стирола 25—35 % (масс.). Они сохраняют эластические свойства при низких температурах (до -60°C), тогда как макромолекулы других сополимеров такого же состава при этих температурах теряют гибкость. Поскольку эти эластомеры не требуют вулканизации, их можно перерабатывать такими высокоэффективными методами, как литье под давлением, шприцевание с последующим раздувом, прессование, вакуум-формование, каландрование. Переработка осуществляется при температуре, превышающей T_g полистирольных блоков (140—190 $^\circ\text{C}$). Существенным достоинством этого класса эластомеров является возможность их многократной переработки.

Термоэластопласты отличаются высокой степенью чистоты, имеют высокую износостойкость, являются хорошими диэлектриками, совмещаются с натуральным и синтетическими каучуками. Общим недостатком термоэластопластов является низкая температуростойкость, которая может быть несколько повышена при замене стирола на его высшие гомологи, в частности α -метилстирол.

Основное назначение термоэластопластов — изготовление товаров народного потребления; в виде растворов их используют для пропитки бумаги, получения покрытий, искусственной кожи, клеев, герметиков, адгезивов. Ниже приведена структура потребления бутадиен-стирольных термоэластопластов в США, %:

	1981 г.	1986 г.
Обувь	35—40	25—30
Адгезивы и покрытия	20—25	25—30
Модификация полимеров	10	10—15
Прочие изделия	35—25	40—25

2.7. ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Открытие катализаторов Циглера — Натта способствовало появлению в 60-х годах новых типов каучуков — этилен-пропиленовых, базирующихся на использовании самых дешевых и доступных мономеров. Такие каучуки, как ненасыщенные (получаемые с применением третьего диенового мономера), так и насыщенные (двойные сополимеры этилена с пропиленом), выпускаются в нашей стране и во многих других странах мира.

Гомополимеры этилена и пропилена обладают высокой термодинамической гибкостью макромолекул, но вследствие

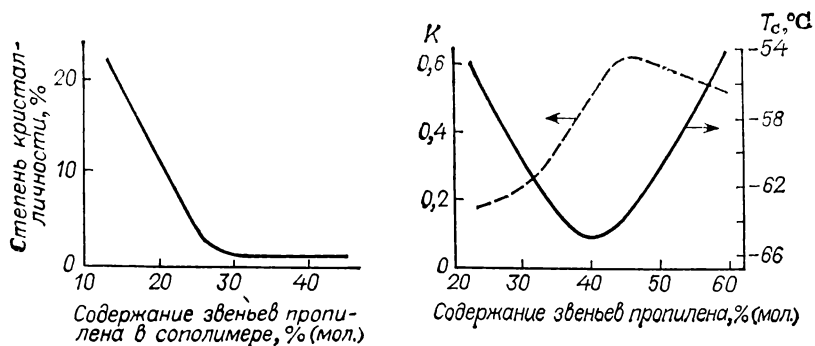


Рис. 90. Зависимость степени кристалличности сополимера этилена с пропиленом от состава.

Рис. 91. Зависимость коэффициента морозостойкости K при -40°C (---) и температуры стеклования (—) резины из этилен-пропиленовых каучуков от состава сополимера.

кристаллизации не являются каучукоподобными при обычных температурах. При статистической сополимеризации этих мономеров с увеличением количества связанного пропилена степень кристалличности снижается (рис. 90), и при его содержании 30—50 % (масс.) сополимеры являются типичными каучуками.

Резины на основе этилен-пропиленовых каучуков с увеличением содержания пропиленовых звеньев в сополимерах до 40 % (мол.) приобретают более низкую температуру стеклования и соответственно повышенную морозостойкость. Однако дальнейшее увеличение количества связанного пропилена приводит к изменению этих характеристик в обратную сторону (рис. 91). Такое поведение вулканизатов тесно связано с микроструктурой сополимера, с наличием микроблочности и распределением длины микроблоков по размерам.

Появление в полимерах микроблочности объясняется большими различиями в относительных активностях этилена и пропилена. Первый значительно более активен и склонен к гомополимеризации. Пропилен также может образовывать микроблоки, причем в зависимости от условий полимеризации могут формироваться пропиленовые микроблоки изо-, синдио- и атактической структуры. Размеры микроблоков и их содержание в сополимере зависят прежде всего от соотношения мономеров, они определяются также природой среды и типом катализатора. Так, на рис. 92 показано изменение микроструктуры сополимера этилена с пропиленом в зависимости от содержания пропилена в исходной смеси мономеров. Закономерное снижение содержания звеньев $(-\text{CH}_2-)_5$ с увеличением содержания пропилена способствует снижению кристаллизации в этиленовых микроблоках. Если каучук содержит до 42 % таких звеньев, то образуются в основном аморфные микроблоки, начиная с содержания 45 % и выше начинается кристаллизация в микроблоках. Это подтверждает вид зависимостей напряжение — деформация для каучуков с различным содержанием звеньев $(-\text{CH}_2-)_5$ (рис. 93).

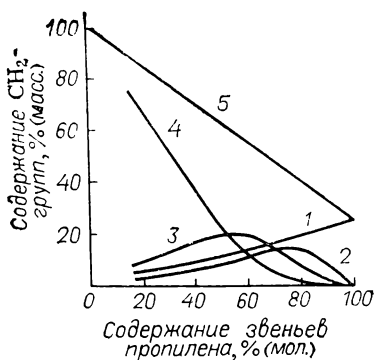


Рис. 92. Распределение последовательностей CH_2 -групп в зависимости от состава этилен-пропиленовых каучуков:

1 — $(-\text{CH}_2-)_1$; 2 — $(-\text{CH}_2-)_2$; 3 — $(-\text{CH}_2-)_3$; 4 — $(-\text{CH}_2-)_\geq 5$; 5 — суммарное содержание.

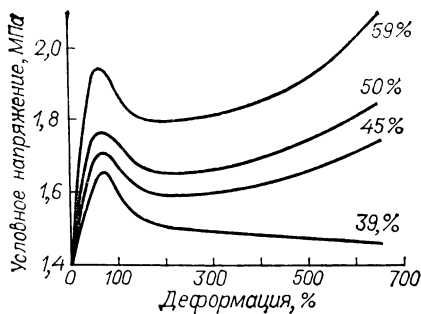


Рис. 93. Зависимости напряжение — деформация для каучуков с различным содержанием звеньев $(-\text{CH}_2-)_\geq 5$.

Наличие микроблочной структуры способствует повышению когезионной прочности и снижению эластичности вулканизатов (рис. 94), и при содержании звеньев $(-\text{CH}_2-)_\geq 5$ более 45 % заметно ухудшаются технологические свойства каучуков.

Из многочисленных каталитических систем типа Циглера — Натта для сополимеризации этилена с пропиленом эффективными оказались только системы на основе Ti и V и алюминийгалогеналкилов. Наиболее применимы растворимые в углеводородах соединения ванадия: VOCl_3 , VCl_4 , некоторые органические соединения. Трихлорид ванадия, нерастворимый в углеводородах, образует гетерогенные катализаторы, на которых формируется

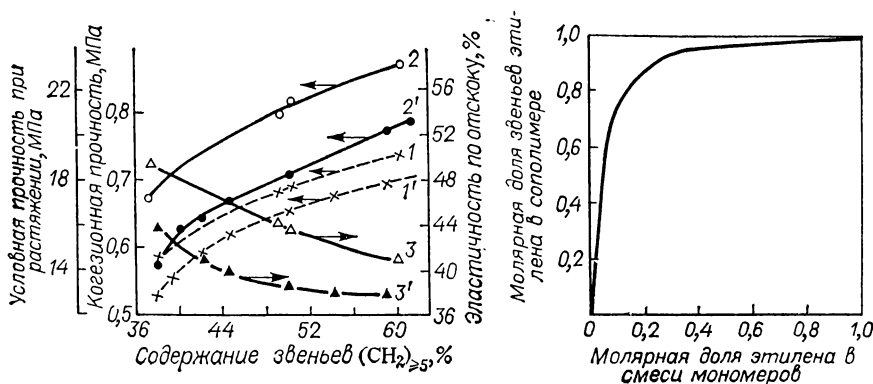


Рис. 94. Влияние распределения мономерных звеньев в двойных (1, 2, 3) и тройных (1', 2', 3') этилен-пропиленовых каучуках на их когезионную прочность (1, 1') прочность при растяжении (2, 2') и эластичность (3', 3') резин.

Рис. 95. Зависимость состава сополимера этилена с пропиленом от концентрации этилена в смеси мономеров ($r_1=20.0$; $r_2=0.023$).

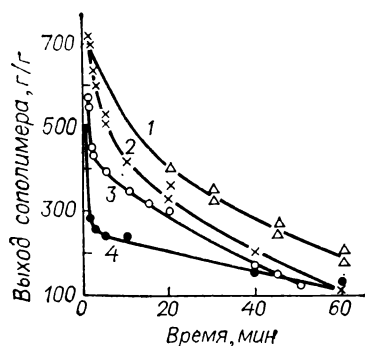


Рис. 96. Зависимость выхода сополимера этилена с пропиленом (в расчете на соединения ванадия) от продолжительности хранения каталитических комплексов:

1 — $\text{VOCl}_3 + (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$; 2 — $\text{VCl}_4 + (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$; 3 — $\text{VOCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$; 4 — $\text{VCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$.

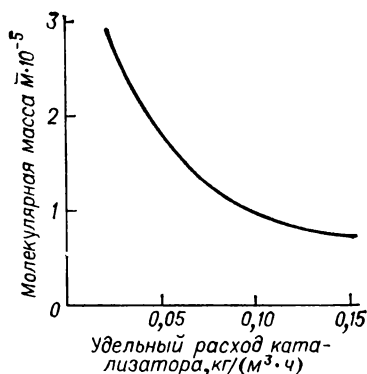


Рис. 97. Зависимость молекулярной массы этилен-пропиленового каучука от удельного расхода катализатора.

неоднородный по составу сополимер. В промышленности используют каталитические системы на основе VCl_4 или VOCl_3 и диизобутилалюминийхлорида или этилалюминийсесквихлорида.

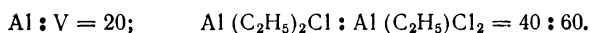
В зависимости от строения соединения ванадия в комплексе с диизобутилалюминийхлоридом изменяются константы сополимеризации этилена r_1 и пропилена r_2 :

	r_1	r_2	r_1/r_2
Окситрихлорид ванадия	35,3	0,027	1283
Тетрахлорид ванадия	20,0	0,023	820
Триацетилацетонат ванадия	16,0	0,040	400

Во всех случаях этилен более активен, поэтому его концентрация в смеси мономеров должна быть значительно ниже, чем в получаемом сополимере. Так, для получения каучука, содержащего около 70 % этиленовых звеньев, смесь мономеров должна содержать не более 10 % (мол.) этилена (рис. 95).

Катализатор, как правило, заранее не получают, так как со временем он «старееет», причем снижение его активности связано с более глубоким восстановлением ванадия V^{3+} в V^{2+} . Последний неактивен, и поэтому выход сополимера снижается с увеличением продолжительности выдержки катализатора (рис. 96).

Скорость дезактивации катализатора уменьшается с увеличением соотношения $\text{Al} : \text{V}$, причем для каждой каталитической системы применительно к условиям проведения полимеризации оптимальное соотношение может быть различным. Например, для системы $\text{VOCl}_3 + \text{смесь } \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \text{ и } \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ максимум каталитической активности отвечает соотношениям:



Очень часто снижение активности катализатора в ходе полимеризации предотвращают введением реактиватора — вещества, способного окислить V^{2+} в V^{3+} . В качестве окислителей-реактиваторов применяют гексахлорциклопентадиен, бензосульфохлорид, бензотрихлорид, метилтрихлорацетат, тионилхлорид, N-нитрозодифениламин, нитробензол, ацетилацетонаты Co, Mn, Cr, Fe, хиноны и др. Введение реактиватора в процесс способствует его интенсификации. Например, при получении тройного этилен-пропиленового каучука в присутствии бензосульфохлорида выход сополимера возрастает в 7 раз.

Реактиватор лучше вводить в начале процесса и применить алюминийорганическое соединение в таких дозировках, чтобы скорость восстановления V^{3+} в V^{2+} превышала скорость окисления V^{2+} в V^{3+} . Реактивированный катализатор приобретает активность, если возможно его комплексобразование с алюминийорганическим соединением, поэтому при использовании реактиваторов в процесс приходится дополнительно через определенное время подавать алкилалюминийхлорид.

Увеличение концентрации катализатора благоприятно влияет на скорость процесса, но способствует снижению молекулярной массы полимера (рис. 97). Однако на практике этим не пользуются, поскольку при повышенных дозировках катализатора возникают осложнения при его дезактивации в конце процесса. К регулирующему эффекту во многих случаях приводит избыток алкилалюминийхлорида, участвующего в реакциях переноса кинетических цепей.

Хорошими регуляторами молекулярной массы являются водород и алкилы цинка, причем они не оказывают влияния на активность катализатора, выступая в роли переносчиков цепей. Характерно, что снижение молекулярной массы полимера желательно лишь в том случае, если получаемый каучук имеет узкое

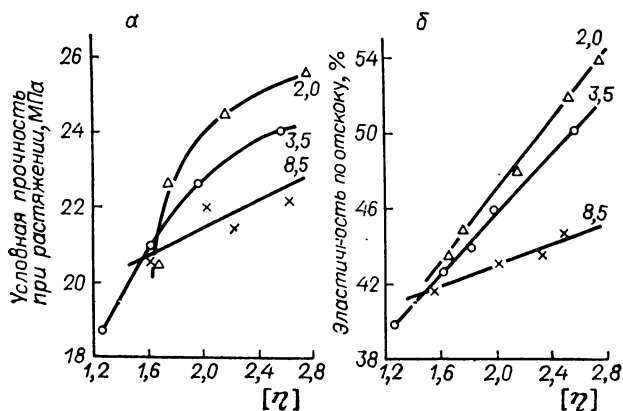


Рис. 98. Зависимости прочности (а) и эластичности (б) резин на основе СКЭП от характеристической вязкости каучуков с различными ММР (на кривых указаны значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n$).

ММР. Так, на рис. 98 показано, что увеличение молекулярной массы и расширение ММР сополимера оказывают противоположное воздействие на физико-механические показатели резин: с увеличением молекулярной массы условная прочность полимера и его эластичность возрастают в тем большей степени, чем уже ММР каучука.

При сополимеризации этилена с пропиленом и третьим мономером необходима высокая степень чистоты применяемых продуктов. Обычно этилен содержит не менее 99,9 %, пропилен и третий мономер — не менее 99,8 % основного вещества. Наиболее вредное воздействие на процесс оказывают аллен, ацетилен, вода, кислород и серосодержащие соединения, поэтому их допустимое содержание в мономерах не должно превышать 0,0001—0,0002 % (масс.).

Скорость сополимеризации этилена с пропиленом зависит от концентрации активных центров:

$$\frac{dQ}{dt} = kX, \quad (40)$$

где Q , X — концентрации полимера и активных центров; k — константа скорости полимеризации.

$$k = \frac{(r_1\alpha + 1)C_1 + (r_2 + \alpha)C_2}{k_{1,2} + k_{2,1}} k_{1,2}k_{2,1}, \quad (41)$$

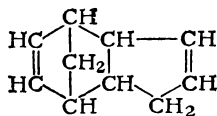
где r_1 , r_2 — константы сополимеризации этилена и пропилена; C_1 , C_2 — концентрации этилена и пропилена в жидкой фазе; α — молярное соотношение этилена и пропилена в жидкой фазе.

Состав сополимера определяется по уравнению:

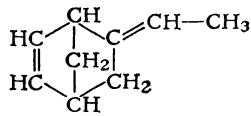
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1\alpha + 1}{(r_2/\alpha) + 1},$$

где m_1 , m_2 — молярные доли связанного этилена и пропилена.

При получении ненасыщенных каучуков в качестве третьего мономера используют чаще всего дициклопентадиен, этилиденнорборнен

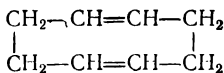


дициклопентадиен



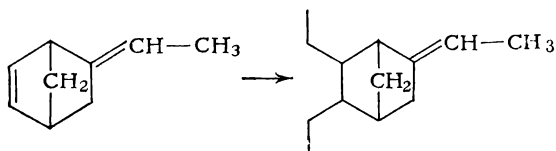
этилиденнорборнен

Применение линейных мономеров с изолированными двойными связями приводит к формированию в полимере предельных циклов за счет реакций по двум двойным связям. Не все циклические диеновые мономеры ведут себя одинаково в сополимеризации с этиленом и пропиленом. Так, при использовании циклооктадиена



число двойных связей в сополимере уменьшается при увеличении продолжительности процесса и через 2 ч полимеризации до 30 % диена реагирует с раскрытием второй двойной связи с образованием разветвленных макромолекул.

Дициклопентадиен вначале присоединяется по связям 9—10 кольца норборнена, но уже через 30 мин от начала процесса около 25 % этого мономера взаимодействует с раскрытием двух двойных связей. При этом образуются как разветвленные, так и сшитые структуры. Этилиденнорборнен при небольших дозировках реагирует только по одной двойной связи норборненового кольца



Вторичные реакции, приводящие к снижению ненасыщенности полимера, протекают либо при повышенных температурах полимеризации, либо при значительных концентрациях диена.

По степени влияния на скорость полимеризации диеновые мономеры можно расположить в ряд: этилиденнорборнен < дициклопентадиен < винилциклогексен < циклооктадиен. Причем, если первый из них применяется в количествах 1—1,5 % (мол.), то его влияние на скорость полимеризации не обнаруживается, она снижается лишь при увеличении дозировки этилиденнорборнена. Этот мономер оказывает благоприятное воздействие на скорость вулканизации получаемых тройных сополимеров, обусловленную повышенной реакционной способностью атома водорода в α -положении к двойной связи. Однако он дороже дициклопентадиена; каучуки, полученные с участием дициклопентадиена, характеризуются худшими технологическими свойствами вследствие более узкого ММР, у них ниже когезионная прочность, что связывают с меньшей разветвленностью макромолекул.

2.7.1. Технология получения этилен-пропиленовых каучуков

Существует два способа синтеза этилен-пропиленовых каучуков — в растворе и в суспензии.

В первом случае в качестве растворителей обычно применяют алифатические углеводороды, поскольку ароматические алкилируются этиленом и пропиленом. Используют как индивидуальные углеводороды (гексан), так и их смеси (гексановую фракцию, бензины специальных марок). Концентрация полимера в растворе невысока, например при полимеризации в циклогексане она не превышает 7—8 % (масс.), что приводит к значительным энергетическим затратам при дегазации. Но при более высоких концентрациях полимера вязкость раствора резко возрастает, и регулирование процесса становится невозможным.

Сополимеризация этилена с пропиленом в растворе имеет много общего с аналогичными процессами получения изопренового и бутадиенового каучуков. Своеобразие процесса заключается в том, что необходимо постоянно поддерживать заданное соотношение мономеров в полимеризаторах. Поэтому если проводить полимеризацию в каскаде реакторов, то после каждого аппарата необходимо контролировать состав полимеризуемой смеси и проводить его корректировку. Это усложняет процесс, поэтому обычно полимеризацию осуществляют в одном или двух последовательно соединенных аппаратах в условиях отсутствия паровой фазы.

Съем теплоты полимеризации может осуществляться как за счет сильного предварительного охлаждения полимеризуемой смеси до температуры $-60 \div -70^\circ\text{C}$, так и по смешанному варианту, когда часть теплоты отводится через рубашку реактора, а часть — за счет охлаждения реакционной смеси.

Полимеризацию в растворе проводят при температуре $20-40^\circ\text{C}$ и давлении, при котором все компоненты находятся в жидком состоянии. Мономеры, водород, компоненты каталитического комплекса, реактиватор или модификатор катализатора, растворенные в принятом в процессе растворителе, охлаждаются и поступают в нижнюю часть реактора. При полимеризации в одном аппарате отбираемый из его верхней части полимеризат направляется сразу на дальнейшую переработку. В случае каскада из двух реакторов полимеризат после корректировки состава по данным хроматографического анализа подается в нижнюю часть второго аппарата и отводится сверху.

В конце процесса степень превращения этилена составляет 95 %, а пропилена — около 50 %. Полимеризация длится 0,5—1,5 ч в зависимости от состава реакционной смеси и температуры в реакторе. При получении насыщенных этилен-пропиленовых каучуков продолжительность полимеризации обычно меньше; при синтезе тройных сополимеров она зависит от природы диена и его концентрации. Обычно с увеличением количества диенового мономера скорость полимеризации и молекулярная масса каучука снижаются, а его ненасыщенность возрастает.

По окончании процесса полимеризат концентрируют в аппаратах со скребковыми мешалками и рубашками, управляют стабилизатором (например, агидолом-5 в количестве 0,3—0,5 % к массе каучука), отмывают водой от продуктов дезактивации катализатора, усредняют и направляют на дегазацию. Усреднение каучука можно проводить и после дегазации. При получении маслонеполненных каучуков полимеризат перед дегазацией смешивают с предварительно подогретым маслом типа ВА-8 или нафтенным маслом ПН-24.

Дегазация проводится по двухступенчатой схеме и принципиально не отличается от технологии, принятой в производстве каучука СКИ-3. После водной дегазации следуют операции сушки,

брикетирования, упаковки каучука, типичные для производства каучуков путем растворной полимеризации.

Второй способ получения этилен-пропиленовых каучуков состоит в проведении процесса в среде, не растворяющей образующийся сополимер, например в пропилене или метилхлориде. Преимущество этого процесса по сравнению с полимеризацией в растворе состоит в возможности получать более высокие концентрации полимера в суспензии [до 25—30 % (масс.)].

Обычно процесс проводят в одном реакторе, теплоту реакции отводят за счет испарения жидкого пропилена в рубашке полимеризатора. Процесс протекает при температуре 0—10 °С и давлении 0,7—0,9 МПа в течение около 1 ч. Мономеры поступают в реактор либо самостоятельными потоками, либо, как и компоненты каталитического комплекса, в виде растворов в пропилене. Для регулирования молекулярной массы каучука в реактор подают водород.

По окончании процесса дисперсия каучука направляется на дегазацию, где одновременно происходит разрушение каталитического комплекса и отмывка полимера от остатков катализатора, а далее следуют усреднение, сушка каучука в червячно-отжимных прессах, упаковка и маркировка.

Способ получения каучука в виде дисперсии характеризуется более высокими технико-экономическими показателями, связанными с повышенным содержанием полимера в дисперсии при относительно невысокой ее вязкости, отсутствием стадии регенерации растворителя, более низким расходом катализатора. Недостатком этого способа является трудность регулирования ММР полимера, получаемого в одном реакторе. Кроме того, при получении тройного сополимера в суспензии степень сшивания может быть значительно выше, чем при полимеризации в растворе, что ограничивает выбор диенового мономера.

2.7.2. Типы и свойства этилен-пропиленовых каучуков

Насыщенные двойные сополимеры этилена с пропиленом имеют марку СКЭП, тройные сополимеры — СКЭПТ или СКЭПТЭ. В первых третьим мономером служит дициклопентадиен, во вторых — этилиденнорборнен. С применением этого же мономера выпускаются каучуки и других марок, различающихся содержанием звеньев мономеров в макромолекулах, % (мол.):

	СКЭПТ-Э	СКЭПТ-Э2	СКЭПТ-ЭКП
Этилен	50	71	50
Пропилен	46	25	40
Этилиденнорборнен	4	4	10

Кроме того, выпускается каучук СКЭПТЭМ-30, наполненный маслом.

Промышленные марки этилен-пропиленовых каучуков различаются, кроме того, по типу противостарителя, вязкости по Муни (этот показатель обычно следует после буквенной марки полимера, например, СКЭП-30, СКЭП-40, СКЭП-50, СКЭП-60 и т. д.). Всего в настоящее время в нашей стране освоено более 20 промышленных марок этих каучуков.

Двойные этилен-пропиленовые каучуки имеют обычно молекулярную массу 80 000—250 000, тройные — 100 000—500 000. Для этих каучуков характерна низкая плотность 850—870 кг/м³, они хорошо растворяются в ароматических и алифатических углеводородах.

Насыщенный характер полимеров определяет свойства резин на основе этого каучука и прежде всего высокую стойкость ко всем видам старения. Ниже приведены коэффициенты старения в течение 96 ч при различных температурах резин на основе НК и СКЭП по прочности при растяжении (I) и относительному удлинению (II):

	I	II
Резины на основе НК при 100 °С	0,17	0,52
Резины на основе СКЭП при 100 °С	0,96	0,95
120 °С	0,96	0,91
150 °С	0,83	0,71

Свойства резин на основе СКЭП не изменяются после выдерживания в течение 15 сут при 25 °С в 90 %-ной серной и в 30 %-ной азотной кислоте.

Для вулканизации СКЭП используют органические пероксиды (например, дикумилпероксид) в сочетании с серой, соединениями хиноидной структуры, некоторыми непердельными соединениями.

Свойства вулканизатов на основе СКЭП (I) и СКЭП, наполненного 50 (масс.) ч. технического углерода ПМ-75 (II), приведены ниже:

	I	II
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа		
при 20 °С	0,49—0,98	8,8—14,7
при 100 °С	0,68—1,47	—
Условная прочность при растяжении, МПа		
при 20 °С	1,96—2,94	19,6—27,4
при 100 °С	0,98—1,47	7,8—11,8
Относительное удлинение при разрыве, %	400—650	400—600
Относительное остаточное удлинение, %	10—20	6—20
Эластичность по отскоку, %	60—70	60—70
Твердость по ТМ-2	40—45	42—50
Сопротивление раздиру, кН/м	39—49	39—54

Этилен-пропиленовые каучуки имеют хорошие диэлектрические свойства, что в сочетании с высокой атмосферостойкостью и повышенной теплостойкостью делает их весьма перспективны-

ми материалами для производства кабеля, транспортерных лент, защитной одежды, обкладок для химической аппаратуры, рукавов и прокладок для работы с агрессивными жидкостями, приводных ремней, деталей автомобилей и т. д.

Недостатком резин на основе СКЭП является неудовлетворительная масло- и бензостойкость. СКЭП хорошо совмещается с техническим углеродом, маслом, полиолефинами, однако несовместим с большинством высоконапряженных каучуков.

Тройные сополимеры этилена, пропилена и несопряженного диена способны вулканизоваться серой. Скорость вулканизации каучука и его совместимость с ненасыщенными каучуками определяется природой диенового мономера и его содержанием. Так, наиболее высокой скоростью вулканизации обладают полимеры, полученные с участием этилиденнорборнена, несколько менее активны полимеры, при получении которых применен дициклопентадиен. Скорость вулканизации и совместимость с ненасыщенными каучуками улучшаются при увеличении дозировок диена. Ниже приведены свойства непредельных каучуков и вулканизатов на их основе в зависимости от типа диенового мономера:

	Этилиден- норборнен	Дицикло- пентадиен	1,4-Гекса- диен
Содержание третьего мономера, % (мол.)	1,34	1,30	1,60
Содержание пропиленовых звеньев, % (мол.)	32	32	30
Вязкость по Муни каучука	100	92	90
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	11,0	10,8	10,3
Условная прочность при растяжении, МПа	19,1	19,1	18,6
Относительное удлинение при разрыве, %	440	455	450
Относительное остаточное удлинение, %	13	15	13
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	39	36	37
при 100 °С	53	44	52
Твердость по ТМ-2	68	67	62
Сопrotивление раздиру, кН/м	39	43	42
Истираемость, мм ³ /Дж	0,105	0,105	0,089
Коэффициент старения в течение 10 сут при 100 °С			
по прочности при растяжении	0,85	0,93	0,88
по относительному удлинению	0,42	0,50	0,64

Сополимеры на основе этилена, пропилена и этилиденнорборнена несколько уступают другим каучукам этого типа по динамическим показателям, но они хорошо совулканизуются с непредельными каучуками общего назначения.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводятся исследования, направленные на использование различных видов тройных сополимерных каучуков в шинных смесях, что ведет к снижению не только стоимости изделий, но и их массы благодаря более низкой плотности этилен-пропиленовых каучуков. Ниже приведены свойства вулканизатов, полученных на основе смесей каучуков различного состава:

Состав смеси каучуков, ч. (масс.)

СКЭПТ-Э2	—	100	50	20	—	50	25
СКС-30 АРК	—	—	50	80	100	—	—
СКИ-3	100	—	—	—	—	50	75

Свойства вулканизатов

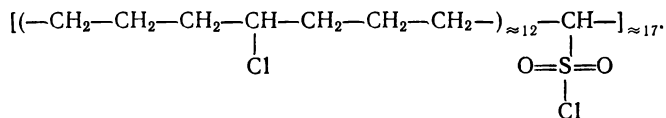
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	17	23	19	18	15	15	14
Условная прочность при растяжении, МПа	27	28	24	28	31	20	22
Относительное удлинение при разрыве, %	460	410	350	410	450	350	440
Относительное остаточное удлинение, %	22	17	13	15	13	20	22

В последние годы наметился интерес к термопластичным композициям на основе этилен-пропиленовых каучуков и полимеров олефинов — полиэтилена, полипропилена и др. Такие материалы хорошо формуются, имеют широкий температурный интервал применения (от -60 до $+125^{\circ}\text{C}$), мало подвержены всем видам старения, характеризуются высокими диэлектрическими показателями и поэтому предназначены для использования в машиностроении, электротехнике, для производства товаров народного потребления.

2.7.3. Хлорсульфополиэтилен

Сульфохлорирование полиэтилена является типичным примером реакций полимераналогичных превращений. Применяя полиэтилен высокой или низкой плотности, не обладающий высокоэластичностью в силу большой степени кристалличности, удается получать эластомер с повышенными техническими свойствами. Реакции сульфохлорирования полиэтилена известны, начиная с 30-х годов, промышленное производство хлорсульфополиэтилена начато в США в 1952 г.

Строение хлорсульфополиэтилена (ХСПЭ) можно представить следующим образом:



Таким образом, примерно на 90 атомов углерода приходится одна ClSO_2 -группа, и на каждые 7—8 атомов углерода — один атом хлора.

От молекулярной массы ХСПЭ и содержания в нем хлора и серы зависит комплекс свойств вулканизатов. Так, оптимальный интервал молекулярных масс от 18 000 до 30 000, более высокомолекулярные полимеры имеют высокую жесткость и трудно перерабатываются. С уменьшением молекулярной массы ниже 18 000 ухудшаются физико-механических показателей вулканизатов.

Чем выше в полимере содержание хлора, не входящего в состав сульфохлоридных групп, тем ниже эластичность и выше

температура хрупкости резин, но лучше стойкость к действию растворителей, выше огнестойкость. От количества сульфохлоридных групп зависит скорость вулканизации, плотность цепей сетки в вулканизатах, определяющая комплекс физико-механических свойств резин.

Для сульфохлорирования применяют полиэтилен, предварительно растворенный в тетрахлорметане. В качестве растворителей могут также применяться смеси тетрахлорметана с гексахлорэтаном или хлорбензол. В этих растворителях растворим как исходный полиэтилен, так и продукты его сульфохлорирования. Растворение полиэтилена низкой плотности в тетрахлорметане проводят при 74—76 °С в течение 2—2,5 ч под давлением.

Для сульфохлорирования в реактор, заполненный раствором полиэтилена, через барботер подают газообразные хлор и диоксид серы, температура реакции 68—72 °С поддерживается подачей воды в рубашку реактора. Сульфохлорирование протекает по цепному радикальному механизму, в качестве инициаторов применяют пероксиды, динитрил азобисизомасляной кислоты. Обычно инициатор дозируют в два приема: перед началом процесса и через 1 ч от начала; общая продолжительность реакции 3,5—4 ч. Избыточный поток газов отдувается азотом и после конденсации увлеченного растворителя, возвращаемого в реактор, поступает на утилизацию и разделение.

По окончании реакции реактор продувают азотом для освобождения ХСПЭ от растворенных кислых газов, при этом температуру в реакторе снижают до 40—50 °С. В реактор затем подают эпоксидную смолу в количестве 5 % от массы полимера. Эпоксидная смола выступает в роли стабилизатора ХСПЭ. Для выделения полимера из раствора применяют водную дегазацию, концентрирование и сушку полимера в червячно-отжимных прессах по общепринятой технологии.

Объем мирового производства ХСПЭ составляет около 40 тыс. т в год. Промышленные марки различаются как по содержанию хлора и серы, так и по вязкости по Муни. Так, в отечественных марках ХСПЭ содержание хлора изменяется от 26 до 36,5 %, содержание серы — от 0,85 до 2,2 %; вязкость по Муни может изменяться от 30 до 77. Полимер не имеет запаха, его плотность в пределах от 1070 до 1280 кг/м³.

ХСПЭ — насыщенный полимер, и его вулканизация основана на взаимодействии с группами SO₂Cl и Cl. Наличие влаги в полимере и смешиваемых с ним ингредиентах приводит к гидролизу сульфохлоридных групп, образующиеся сульфокислотные группы активны в реакциях с оксидами металлов, гликолями и полиолами, эпоксидными и фенолоформальдегидными смолами, аминами. Наибольшую активность при вулканизации проявляют атомы хлора, находящиеся в α- и β-положении к сульфохлоридной группе, а также хлор при третичном атоме углерода.

Вулканизаты ХСПЭ имеют высокую прочность в ненаполненном состоянии, при наполнении активными наполнителями в за-

висимости от марки ХСПЭ и степени наполнения условная прочность при растяжении составляет 16—26 МПа, относительное удлинение 280—560 %. Значения твердости могут изменяться в пределах от 40 до 95 усл. ед. при изменении степени наполнения вулканизатов. Если по сопротивлению раздиру резины на основе ХСПЭ аналогичны вулканизатам других каучуков (60—90 кН/м), то по эластичности они уступают распространенным каучукам (20—30 %), но эластичность по отскоку возрастает в 2 раза при температуре 100 °С. Характерной особенностью резин на основе ХСПЭ является повышенное сопротивление истиранию, сохраняющееся при повышенных температурах. Они обладают высокой озоно-, масло-, бензо-, атмосферостойкостью, низким водопоглощением, хорошими диэлектрическими показателями.

ХСПЭ отличается высоким сопротивлением тепловому старению, по термостойкости он превосходит бутилкаучук и хлоропреновые каучуки. Так, интервал рабочих температур для полихлоропрена от —50 до +156 °С, для ХСПЭ — от —60 до +215 °С. Ниже приведены температуры, при которых за 8 ч эластомеры утрачивают 25 % прочности, °С:

Силоксановый каучук	290	Бутилкаучук	168
Фторкаучук	196	Полихлоропрен	154
ХСПЭ	174	Натуральный каучук	102

ХСПЭ совмещается со многими массовыми каучуками, сообразная им повышенную огнестойкость, адгезионную прочность, стойкость к действию агрессивных сред.

Основное назначение ХСПЭ — это применение в материалах конструкционного и защитного назначения, композиции на его основе используют для получения противокоррозионных покрытий, а также эластичных покрытий, не обрастающих в морской воде водорослями и микроорганизмами, для защиты от γ -излучений, в электротехнике. Лаковые покрытия из ХСПЭ служат для защиты резин от озонного и атмосферного старения.

2.8. БУТИЛКАУЧУКИ

Впервые бутилкаучук был синтезирован Томасом и Спарксом в США в 1937 г., промышленное его производство за рубежом было освоено в 1941 г. В нашей стране промышленность выпускает бутилкаучук, начиная с 1956 г.

Бутилкаучук производится во многих странах мира путем сополимеризации изобутилена с небольшим количеством изопрена [1—5 % (масс.)] под действием трихлорида алюминия в среде метилхлорида (или этилхлорида) при температуре около —100 °С.

В последние годы наметился интерес к модифицированным бутилкаучукам. Так, начиная с 1980 г., в Великобритании выпускается бромбутилкаучук, его производство освоено в Канаде, Бельгии, США. Во многих странах мира производится хлорбутил-

каучук, ведутся работы по освоению других видов модифицированных бутилкаучуков.

Высокомолекулярные полимеры на основе изобутилена и изопрена получают лишь при катионной полимеризации в условиях очень низких температур (рис. 99) порядка $-85 \div -100^\circ\text{C}$. Температура процесса определяется типом применяемых катализаторов и растворителей.

Известно два промышленных процесса синтеза бутилкаучука. Первый, принятый во многих странах мира, состоит в сополимеризации мономеров в среде растворителя (метилхлорида или этилхлорида), не растворяющего каучук. Получаемая дисперсия полимера в растворителе имеет более низкую вязкость, чем раствор каучука такой же концентрации, и поэтому удается применять повышенные концентрации мономеров в исходной шихте [22—35 % (масс.)].

Второй способ получения бутилкаучука, родившийся в нашей стране, имеет много общих черт с типовыми процессами синтеза растворных каучуков. Он состоит в полимеризации под действием алюминийорганических катализаторов в среде углеводородного растворителя (изопентана), растворяющего каучук. Хотя при этом не достигается высокая концентрация полимера в полимеризате [не более 12 % (масс.)] из-за его высокой вязкости, этот процесс имеет другие ценные преимущества перед суспензионным:

- 1) появляется возможность проведения процесса при более высоких температурах (от -70 до -90°C);
- 2) возрастает время непрерывной работы полимеризатора до 10 сут и более по сравнению с 1 сут в суспензионном процессе;
- 3) облегчается регулирование молекулярной массы и ММР каучука и появляется возможность автоматизированного управления процессом.

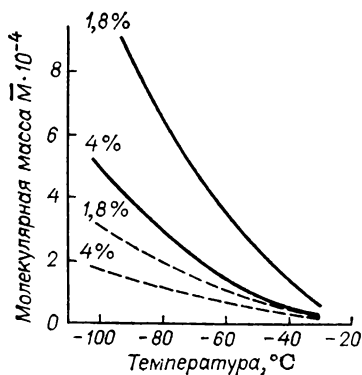


Рис. 99. Зависимости молекулярной массы бутилкаучука от температуры полимеризации в этилхлориде (—) и изопентане (----) (на кривых указано содержание изопрена).

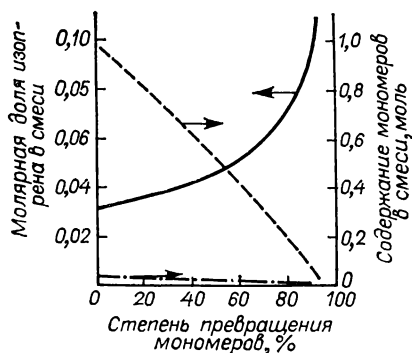


Рис. 100. Зависимость содержания изобутилена (----) и изопрена (—) в реакционной смеси, а также молярной доли изопрена в смеси (—) от степени превращения мономеров.

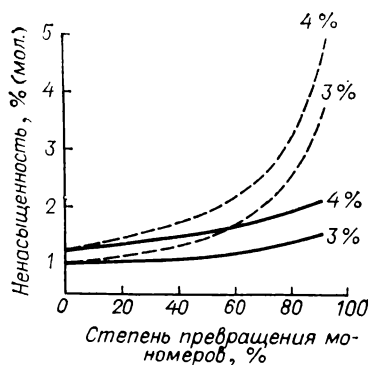


Рис. 101. Зависимость интегрального (—) и дифференциального (---) состава бутылкаучука от степени превращения мономеров при различном содержании (объемном) изопрена в исходной смеси.

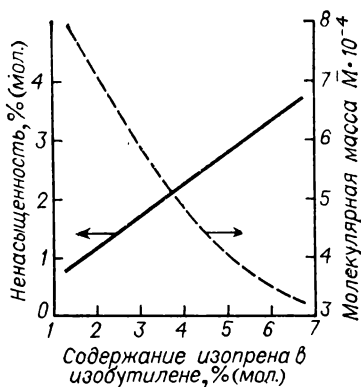


Рис. 102. Зависимость ненасыщенности (—) и молекулярной массы (---) бутылкаучука от количества изопрена в смеси.

При катисной сополимеризации изобутилена с изопреном первый значительно активнее. Так, при использовании $AlCl_3$ и метилхлорида относительные константы сополимеризации составляют: r_1 (изобутилен) = 2,25; r_2 (изопрен) = 0,40. Это приводит к тому, что при полимеризации в реакторе периодического действия концентрация изобутилена понижается быстрее, возрастает доля изопрена в смеси мономеров (рис. 100) и появляются различия в интегральном и дифференциальном составах сополимеров (рис. 101). С увеличением содержания изопрена в реакционной смеси возрастает ненасыщенность полимера, но снижается его молекулярная масса (рис. 102), поэтому на практике дозировка изопрена в исходной смеси не превышает 4—5 % от массы изобутилена.

Изопрен не образует микроблоков, а статистически распределен по длине цепи преимущественно в виде 1,4-*транс* звеньев; около 1 % изопрена образуют 1,2- и 3,4-звенья.

2.8.1. Технология получения бутылкаучука в суспензии

В качестве катализатора используется $AlCl_3$, активность которого существенно зависит от природы растворителя и микропримесей протонодоноров. Так, органические алкилхлориды, примеси протонодоноров повышают активность катализатора, что не всегда желательно. Ускорение и без того очень быстрых процессов полимеризации приводит к местным перегревам и снижению молекулярной массы полимера. Поэтому иногда рекомендуют, напротив, введение небольших количеств веществ, способствующих снижению активности катализатора. Например, при введении в процесс $Al(C_2H_5)_2Cl$ связываются микропримеси воды, высту-

пающей в роли сокатализатора, при этом снижается активность катализатора, менее вероятными становятся перегревы и наблюдается возрастание молекулярной массы.

Присутствие в системе микропримесей воды, хлороводорода (из-за гидролиза AlCl_3), бутилхлорида приводит к заметному снижению молекулярной массы каучука (рис. 103). С одной стороны, наличие таких микропримесей должно быть строго нормировано, а с другой стороны, дозирование этих веществ можно использовать для регулирования молекулярной массы каучука.

В качестве регулятора молекулярной массы иногда применяют диизобутилен, но, как видно из рис. 104, его регулирующее воздействие проявляется при существенном его содержании в шихте, что создает дополнительные трудности при регенерации возвратных мономеров и растворителя после дегазации каучука.

Основными примесями, сопутствующими изобутилену, являются нормальные олефины, из которых наиболее вреден 2-бутен, вызывающий снижение выхода полимера. Обычно используется изобутилен, содержащий не менее 99,7 % основного вещества и не более 0,2 % бутенов. Чем выше концентрация изобутилена, тем устойчивее и эффективнее протекает процесс сополимеризации.

Изопрен, содержащий примеси пиперилена и изоамиленов, очищается пропусканьем его паров над сухой щелочью с последующей конденсацией.

Для очистки метилхлорида наиболее пригоден метод его обработки хлоридом алюминия, при этом связываются все примеси, способные взаимодействовать с катализатором. Концентрация основного вещества в растворителе — не менее 99,5 %, наличие диметилового эфира и хлороводорода не допускается.

Из прочих возможных примесей в составе мономеров и растворителя допускаются, % (масс.) не более:

Спирты (в изобутилене)	0,002
Карбонильные соединения (в изопрене)	0,0009
Непредельные соединения (в метилхлориде)	0,007
Вода (во всех реагентах)	0,002

Необходимая дозировка раствора катализатора определяется чистотой применяемых мономеров и растворителя. Как правило, при получении бутилкаучука расходуется 0,025—0,035 % хлорида алюминия от массы мономеров. Раствор катализатора готовят пропусканьем очищенного метилхлорида через аппарат, заполненный гранулированным безводным хлоридом алюминия, при -30°C . При этом вследствие ограниченной растворимости AlCl_3 в метилхлориде получается раствор, имеющий постоянную концентрацию катализатора 1 % (масс.). Насыщенный раствор хлорида алюминия разбавляется в трубопроводе метилхлоридом до рабочей концентрации 0,1 % (масс.), охлаждается до -93°C в этиленовом холодильнике и подается на полимеризацию. Все операции по приготовлению раствора катализатора осуществляются в атмосфере осушенного азота,

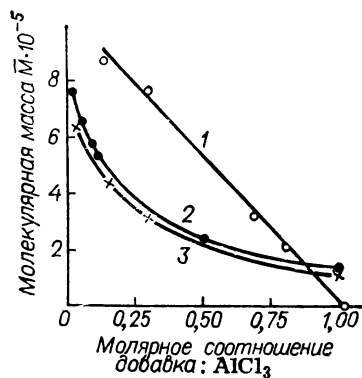


Рис. 103. Зависимость молекулярной массы бутылкачука от количества добавки:
1 — H_2O ; 2 — HCl ; 3 — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

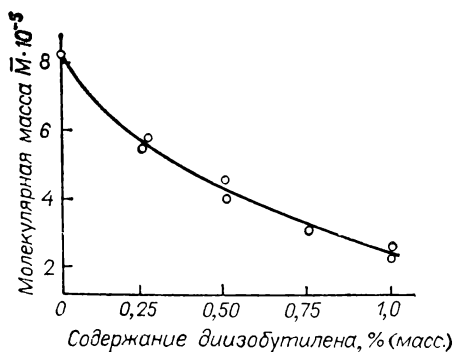


Рис. 104. Зависимость молекулярной массы бутылкачука от содержания диизобутилена в изобутилене.

Шихта готовится смешением осушенных и очищенных от вредных примесей изобутилена, изопрена и возвратной изобутилен-метилхлоридной фракции в соотношении, определяемом маркой выпускаемого каучука. После охлаждения до температуры $-96 \div -98^\circ\text{C}$ шихта подается в полимеризатор.

Все реакторы, применяемые в промышленности для получения бутылкачука, однотипны и отличаются лишь отдельными конструктивными деталями. Они имеют цилиндрическую форму, снабжены центральной всасывающей трубой, в нижней части реактора находится циркуляционный насос. Вокруг всасывающей трубы расположено большое число периферических трубок меньшего диаметра или сплошное полое кольцо. Как центральная труба, так и периферические трубки, а также днище корпуса и крышка полимеризатора омываются хладагентом (испаряющимся этиленом). В верхней части реактора имеется переточная труба для выхода полимеризата.

Шихта и раствор катализатора непрерывно подаются в нижнюю часть реактора и поступают во всасывающие патрубки ступицы циркуляционного насоса. В результате происходит турбулизация потоков, способствующая лучшему теплообмену, а также создается направленное движение реакционной массы по циркуляционной трубе снизу вверх. Обратно, в нижнюю часть полимеризатора, реакционная масса поступает по периферическим трубкам. Определенное количество дисперсии полимера, равное количеству подаваемой шихты, непрерывно выводится из верхней части полимеризатора.

Реакция сополимеризации изобутилена с изопреном протекает очень быстро; уже при смешении шихты с раствором катализатора каждая капля его обволакивается тонкой пленкой полимера, и рост цепи осуществляется за счет диффузии мономеров в

образовавшуюся полимерно-мономерную частицу. Поскольку теплопроводность полимера невысока, температура внутри полимерно-мономерных частиц может быть значительно выше температуры реакционной среды, что приводит к снижению молекулярной массы сополимера. Поэтому важное значение приобретает быстрое и тонкое диспергирование раствора катализатора при смешении его с раствором мономеров.

Хотя реакция сополимеризации изобутилена с изопреном протекает почти мгновенно, образующаяся при смешении растворов дисперсия полимера в метилхлориде находится в зоне реакции 30—40 мин, при этом степень превращения изобутилена составляет 75 %. Температура в зоне реакции регулируется давлением испаряющегося этилена. В ходе полимеризации возможно отложение полимера на охлаждающих поверхностях, что ухудшает условия теплообмена и вызывает необходимость чистки аппарата. Промывка полимеризатора осуществляется подогретым растворителем (бензином, петролейным эфиром, гексановой фракцией и т. п.).

Продукт, содержащий 8—12 % полимера, незаполимеризовавшиеся момеры и метилхлорид, в переточной трубе смешивается со стоппером (метиловым или изопропиловым спиртом) для дезактивации катализатора и поступает в водный дегазатор. Основная масса метилхлорида и ненасыщенных углеводородов удаляется при 70—75°C в дегазаторе первой ступени. Теплота, необходимая для удаления летучих продуктов, подводится за счет подогрева циркуляционной воды и подачи острого пара высокого давления. Для предотвращения слипания крошки полимера в дегазатор подают антиагломератор, например стеарат кальция ($\approx 1,5$ % от массы каучука). В дегазаторе проводится также введение в полимер стабилизатора, для этого окрашивающий (нафтам-2) или неокрашивающие (2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон, тринилфенилфосфит, агидол-2 и др.) стабилизаторы подают в дегазатор в виде водной дисперсии. Окончательная дегазация каучука проводится на второй ступени в вакуумных дегазаторах. Освобожденная от растворителя и мономеров пульпа каучука в воде поступает на выделение и сушку каучука.

Эти операции могут проводиться по типовым схемам, принятым в производстве растворных каучуков, с применением червячно-отжимных машин или воздушных сушилок. Во втором варианте выделения вначале проводят предварительный отжим воды на вакуум-фильтрах, а затем сушку каучука в ленточной сушилке при 110—120°C. Во избежание прилипания каучука к ленточному транспортеру сушилки его опрыскивают эмульсией силиконовой жидкости. Каучук с влажностью около 0,5 % поступает в шприц-машину и далее на обогреваемые вальцы для досушивания; после охлаждения каучук брикетируется.

В связи с разработкой различных процессов получения модифицированных бутылкаучуков и латексов процесс дегазации полимеризата может быть осуществлен с использованием вместо

воды органических растворителей (гексана, циклогексана, бензина и др.). В этом случае в качестве конечного продукта получают гомогенный раствор бутилкаучука.

2.8.2. Технология получения бутилкаучука в растворе

Для получения бутилкаучука в растворе применяют углеводороды, хорошо растворяющие полимер при низкой температуре. Подходящим растворителем является, например, изопентан, не содержащий примесей, ингибирующих полимеризацию. В качестве катализаторов полимеризации применяют донорно-акцепторные комплексы алюминийорганических соединений с протонодонорами, например с водой.

Как и в случае суспензионной полимеризации, при полимеризации в растворе повышение концентрации изопрена в шихте приводит к возрастанию непердельности каучука. Применение алифатических растворителей и алюминийорганических катализаторов позволяет получать каучуки с более высокой ненасыщенностью, чем при использовании метилхлорида и AlCl_3 . Так, при содержании в исходной шихте 5 % (масс.) изопрена при концентрации мономеров 3,1 моль/л и температуре полимеризации -100°C через 15 мин процесса в полимерах, синтезированных в растворе и суспензии, непердельность составляет 4 и 2 % (мол.) соответственно.

При полимеризации в изопентане наблюдается независимость содержания двойных связей в сополимере от степени превращения мономеров, тогда как при суспензионной полимеризации с увеличением степени превращения непердельность возрастает.

Процесс проводится в соответствии с технологией, принятой в производстве растворных каучуков, и состоит из следующих стадий: 1) приготовление каталитического комплекса алюминийсесквихлорида с водой в растворе изопентана в реакторе, охлаждаемом жидким пропаном; 2) приготовление смеси мономеров нужного состава в растворе изопентана и охлаждение шихты в этиленовых холодильниках до -90°C ; 3) полимеризация в типовых полимеризаторах с мешалками скребкового типа при температуре $(-85 \pm 5)^\circ\text{C}$; 4) дезактивация катализатора спиртом; 5) водная одноступенчатая дегазация в дегазаторах тарельчатой конструкции; 6) выделение и сушка каучука в червячно-отжимных машинах; 7) регенерация возвратных продуктов.

Каучуки, получаемые по суспензионному и растворному способам, идентичны по свойствам, но по технико-экономическим показателям второй способ предпочтительнее.

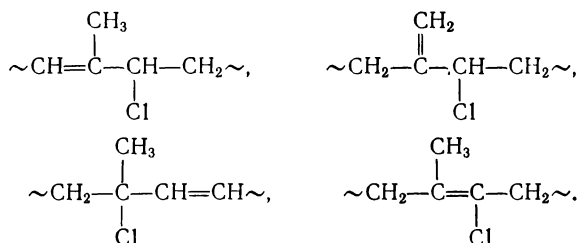
2.8.3. Получение и свойства модифицированных бутилкаучуков

Основным путем модификации бутилкаучука является его галогенирование, при этом каучук приобретает повышенную активность при вулканизации (рис. 105), а вулканизаты — повышенную теплостойкость и адгезионную прочность:

	Бутил- каучук	Хлорбутил- каучук	Бромбутил- каучук
Адгезия к резинам из НК, кН/м			
при 20 °С	0,84	2,63	8,76
при 100 °С	0	0,52	2,63
Адгезия к латуни, кН/м			
при 20 °С	0	5,25	17,40
при 100 °С	0	2,97	15,00

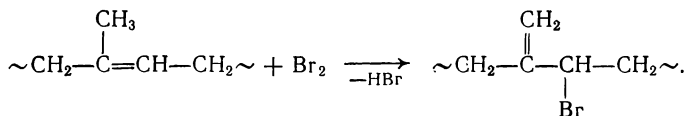
Галогенирование обычно проводят в растворе, в качестве растворителя используют алифатические или хлорированные углеводороды, например, гексан, бензин, тетрахлорметан. Основными стадиями процесса являются: растворение исходного каучука, хлорирование, нейтрализация, дегазация и выделение каучука.

При хлорировании используют смесь хлора с азотом, полученную при объемном соотношении компонентов 1—(5 ÷ 10). Хлорирование протекает в основном по типу реакции замещения атома водорода в изопреновых звеньях, при этом сохраняется 75 % ненасыщенности исходного бутилкаучука и образуются звенья следующих типов:



Содержание хлора в модифицированном бутилкаучуке 1,1—1,3 % (масс.). Атомы хлора в аллильном положении отличаются большей подвижностью, и галогенированные звенья способны участвовать в реакциях вулканизации.

В отличие от хлора бром при взаимодействии с бутилкаучуком более склонен к реакциям присоединения. Однако при проведении процесса в контролируемых условиях удается вводить до 90 % брома в аллильное положение:



Бромирование бутилкаучука проводится при смешении растворов каучука и брома в одинаковом растворителе. Температура в интервале от —60 до +50 °С не оказывает существенного влияния на процесс, что объясняется спецификой весьма быстрой реакции галогенирования.

Для предотвращения коррозии технологического оборудования в процессе галогенирования и исключения попадания металлов в

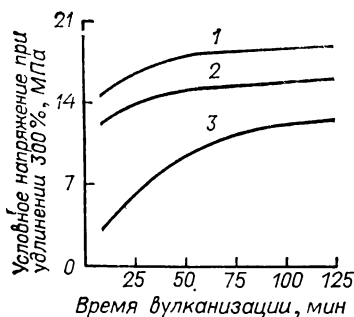


Рис. 105. Влияние галогенирования на скорость вулканизации бутилкаучука при 142 °С:

1 — бромбутилкаучук; 2 — хлорбутилкаучук; 3 — бутилкаучук.

галогенированный каучук основные аппараты и соединительные линии должны быть эмалированными или выполненными из неметаллических материалов.

Для получения раствора бутилкаучук, если он поступает в виде брикетов, необходимо предварительно

измельчить. Рациональнее использовать каучук в виде гранул, поступающих либо непосредственно после концентрирования водной крошки, либо после червячно-отжимных машин, причем в первом случае исключаются затраты на сушку каучука. Еще целесообразнее использовать полимер в виде раствора при применении метода безводной дегазации бутилкаучука.

Концентрация раствора бутилкаучука в бензине около 13 %. Хлорирование протекает быстро, обычно время контакта бутилкаучука и хлора около 5 мин. Дозировка хлора рассчитывается, исходя из ненасыщенности бутилкаучука, и не должна превышать «критическую» $X_{кр}$ [в % (масс.)], которая рассчитывается по формуле:

$$X_{кр} = \frac{35,46H}{(100 - H) M_I + H (M_{II} + 35,46)}, \quad (42)$$

где H — ненасыщенность каучука, % (мол.); M_I и M_{II} — молекулярные массы изобутиленового (56,1) и изопренового (68,12) звеньев.

Изменение температуры от 10 до 55 °С существенно не влияет на эффективность хлорирования бутилкаучука, но при повышенных температурах возможно хлорирование бензина с высоким экзотермическим эффектом. Поэтому обычно хлорирование проводят при температуре 20—25 °С.

После нейтрализации и отмывки водой раствор хлорбутилкаучука поступает на крошкообразование, дегазацию и выделение каучука, осуществляемые по типовой технологии для каучуков растворной полимеризации.

2.8.4. Типы и свойства бутилкаучуков

В зависимости от вязкости по Мунни и ненасыщенности в СССР выпускаются следующие марки бутилкаучука:

Марка	БК-0845	БК-1040	БК-1675	БК-2045	БК-2545
Вязкость по Мунни при 100 °С	45±4	42±4	75±5	45±4	45±4
Ненасыщенность, % (мол.)	0,8±0,2	1,0±0,2	1,6±0,2	2,0±0,2	2,8±0,2

Первые две цифры в марке характеризуют среднее значение ненасыщенности в десятых долях молярного процента, последние

две — вязкость по Муни, которая приблизительно соответствует в этом интервале молекулярной массе по Штаудингеру в тысячах.

Бутилкаучук кристаллизуется при растяжении, однако этот процесс протекает при больших относительных удлинениях, чем у натурального каучука. Склонность бутилкаучука к кристаллизации в значительной мере определяется содержанием звеньев изопрена в полимерных цепях. При увеличении ненасыщенности снижается склонность к кристаллизации и ухудшаются физико-механические свойства вулканизатов бутилкаучука.

Для вулканизации бутилкаучука используют главным образом серу, а также органические полисульфиды, динитрозосоединения и алкилфенолоформальдегидные смолы. Ниже приведены физико-механические свойства ненаполненного (I) и наполненного (II) [50 ч.(масс.) технического углерода ДГ-100 на 100 ч.(масс.) полимера] серных вулканизатов на основе БК-1675:

	I	II
Условное напряжение при удлинении 500 %, МПа	1,2	10,8
Условная прочность при растяжении, МПа	23,0	23,0
Относительное удлинение при разрыве, %	950	850
Относительное остаточное удлинение, %	15	50
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	10	10
при 100 °С	—	40
Твердость по ТМ-2	30	65
Сопротивление раздиру, кН/м	8,8	83
Истираемость, мм ³ /Дж	—	0,084
Сопротивление разрастанию пореза, тыс. циклов	—	600
Температура хрупкости, °С	—55	—48
Коэффициент старения (72 ч при 130 °С)		
по прочности при растяжении	—	0,7
по относительному удлинению	—	0,7

Резины из бутилкаучука характеризуются высокой теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции, озонному старению, агрессивным средам (действие окислителей, кислот и щелочей), что позволяет использовать эти резины для гуммирования химической аппаратуры. Отличительная особенность бутилкаучука — исключительно высокая газо- и паронепроницаемость, по этому показателю он превосходит все известные каучуки.

Важнейшая область применения бутилкаучука — производство автомобильных камер и внутреннего слоя бескамерных шин. Эти изделия из бутилкаучука в 8—10 раз превосходят по воздухопроницаемости камеры из натурального каучука. Бутилкаучук применяют также в производстве варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов, используемых при изготовлении покрышек. Срок службы этих изделий из бутилкаучука не менее чем в два раза превышает срок службы изделий из НК. До 70 % от общего объема потребления бутилкаучука в США используется в шинной промышленности.

Высокая атмосферо-, водо- и озоностойкость позволяет использовать бутилкаучук для изготовления прорезиненных тканей

различного назначения, а сочетание этих свойств с высокими диэлектрическими показателями — для изоляции кабелей. На основе бутилкаучука получают губчатые изделия, герметизирующие составы и т. д.

К недостаткам бутилкаучука относятся его повышенная хладотекучесть, низкая скорость вулканизации, несовулканизуемость с каучуками общего назначения, неудовлетворительная адгезия, плохая совместимость с некоторыми ингредиентами, малая эластичность при обычных температурах, высокое теплообразование при многократных деформациях. В некоторой степени эти недостатки могут быть преодолены изменением рецептов резиновых смесей и условий их обработки, однако добиться радикального изменения свойств бутилкаучука удастся лишь при химической модификации полимера.

2.9. ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Полиизобутилен получается при полимеризации изобутилена в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса при температурах от 0 до -100°C . Низкомолекулярные полимеры (молекулярная масса по Штаудингеру 10 000—50 000) — вязкие жидкости; высокомолекулярные (молекулярная масса 70 000—225 000) — каучукоподобные аморфные продукты, обладающие хладотекучестью. Насыщенная структура полиизобутилена исключает его вулканизацию обычными методами, и он используется в изделиях в невулканизованном виде; удовлетворительной прочностью обладают полимеры с молекулярной массой выше 100 000.

В промышленности высокомолекулярный полиизобутилен получают двумя основными методами. Полимеры типа оппанол получают полимеризацией изобутилена в присутствии BF_3 в среде кипящего этилена. При производстве полимера типа вистанекс процесс проводится в присутствии AlCl_3 в растворе этилхлорида или метилхлорида по технологии, принятой при производстве бутилкаучука.

2.9.1. Полимеризация в среде жидкого этилена

При получении полиизобутилена в среде жидкого этилена теплота, выделяющаяся в результате реакции полимеризации, отводится за счет испарения растворителя, что позволяет поддерживать в реакционной зоне низкую температуру (температура кипения этилена при атмосферном давлении -104°C), необходимую для получения достаточно высокомолекулярного полимера. Полиизобутилен с молекулярной массой свыше 100 000 может быть получен только при температуре ниже -85°C (рис. 106).

При использовании в качестве катализатора фторида бора полимеризация протекает почти мгновенно, что приводит к разбрызгиванию реакционной массы. При этом этилен быстро испаряется, а стенки полимеризатора обрастают слоем полимера, что затрудняет непрерывное ведение процесса.

В качестве катализатора при полимеризации изобутилена используют фторид бора: он летуч ($T_{\text{кип}} = -101^\circ\text{C}$) и поэтому легко отделяется от примесей, дозируется и удаляется из полимера при перемешивании и нагревании. Наиболее вероятная примесь во фториде бора — сернистый газ, который в количестве до 1,5 % от BF_3 не влияет на молекулярную массу полиизобутилена, но несколько снижает скорость полимеризации. Очистка фторида бора от сернистого газа основана на различных температурах кипения и кристаллизации этих соединений. Сернистый газ конденсируется уже при $-10,1^\circ\text{C}$ и кристаллизуется при $-72,7^\circ\text{C}$, поэтому при пропускании технического фторида бора через конденсатор, охлаждаемый жидким этиленом, количество сернистого газа снижается до 0,6—0,7 %. Более тонкая очистка фторида бора возможна при замене конденсатора на колонку с насадкой, охлаждаемую снаружи жидким этиленом. При пропускании газообразного фторида бора через такую колонку содержание сернистого газа может быть снижено до 0,02 %.

С увеличением дозировки катализатора процесс полимеризации ускоряется, возрастает выход полиизобутилена (рис. 107).

Катализатор и мономер поступают в полимеризатор самостоятельноными потоками. От соотношения изобутилен : этилен зависят скорость полимеризации и молекулярная масса полимера. С уменьшением содержания этилена наблюдается повышение температуры, что приводит к снижению молекулярной массы и выхода полимера.

Для получения низкомолекулярных полиизобутиленов либо применяют механодеструкцию высокомолекулярного полимера, либо используют регуляторы молекулярной массы — изопрен, диизобутилен, пиперилен.

Смесь изобутилена с этиленом при температуре около -100°C поступает в горизонтальный полимеризатор ленточного типа. Самостоятельным потоком в реактор подается жидкий

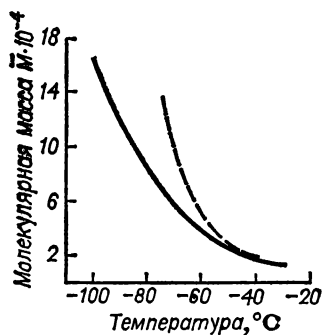


Рис. 106. Влияние температуры на молекулярную массу полиизобутилена при полимеризации в среде этилена (—) и этилхлорида (----).

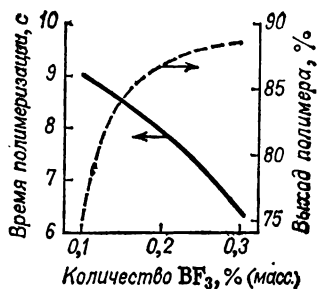


Рис. 107. Зависимость продолжительности полимеризации изобутилена (—) и выхода полиизобутилена (----) от количества катализатора.

этилен, в который впрыскивается необходимое количество BF_3 . Продолжительность полимеризации 15—20 с. Для дезактивации катализатора и стабилизации полимера в полимеризатор вводится раствор стабилизатора.

По окончании полимеризации полимер гомогенизируется, дегазируется на горячих вальцах, охлаждается и упаковывается.

2.9.2. Полимеризация в среде алкилхлоридов

Получение полиизобутилена в среде этилхлорида (или метилхлорида) осуществляется под действием AlCl_3 в условиях, аналогичных получению бутилкаучука.

Молекулярную массу полимера можно регулировать введением регуляторов (диеновые углеводороды или диизобутилен). Однако при получении низкомолекулярных полиизобутиленов (молекулярная масса 10 000—20 000) применение регуляторов длины полимерной цепи оказывается нецелесообразным, так как образуются полимеры с широким ММР, что неблагоприятно сказывается на их технических свойствах. Поэтому для получения таких полиизобутиленов процесс полимеризации проводят при более высоких температурах. Характерно, что с увеличением молекулярной массы полиизобутилена осуществление непрерывного процесса облегчается, так как получаемая дисперсия полимера в растворителе имеет меньшую липкость.

Полимеризация изобутилена в среде этилхлорида или метилхлорида — более удобный метод по сравнению с полимеризацией в среде кипящего этилена: легче регулируется температура процесса, выше производительность аппаратов, больше однородность полимера. Кроме того, на одном и том же оборудовании в зависимости от состава исходной шихты можно выпускать полиизобутилены различных марок и бутилкаучуки.

2.9.3. Типы и свойства полиизобутиленов

Полиизобутилен в нормальных условиях является аморфным, но при значительном растяжении в нем образуются кристаллические структуры.

Вследствие полной насыщенности полиизобутилен имеет высокую стойкость к действию различных агрессивных сред, в том числе к озону, азотной кислоте и др. Он обладает повышенной хладотекучестью, нестоек к действию масел и растворителей, растворим в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах.

Во всех промышленных изделиях полиизобутилен используется в невулканизованном состоянии. Введение в него активных наполнителей (технический углерод, графит) повышает прочностные свойства и химическую стойкость.

Свойства промышленных марок полиизобутилена, выпускаемых в СССР, приведены ниже:

Марка	П-10	П-20	П-85	П-118	П-155	П-200
Молекулярная масса по Штаудингеру $M \cdot 10^{-3}$	7—12	15—25	70—99	100—134	135—174	175—225
Условная прочность при растяжении, МПа	—	—	1,47—1,96	1,47—1,96	1,96—5,90	1,96—5,90

Полиизобутилен перерабатывается на вальцах, экструдерах и прессах при 160—200 °С. Пленки получают методом полива из раствора в бензине или тетрахлориде углерода.

Полиизобутилен смешивается в любых соотношениях с каучуками, поливинилхлоридом, полиэтиленом и фенолоформальдегидными смолами. Смеси полиизобутилена с полиэтиленом по прочности, твердости, эластичности и другим свойствам занимают промежуточное положение между полиизобутиленом и полиэтиленом.

Полиизобутилен отличается высокой водо- и газонепроницаемостью, очень хорошими диэлектрическими показателями. Сочетание этих свойств с химической инертностью и стойкостью к термоокислению обуславливают успешное применение полиизобутилена в качестве связующего при изготовлении прокладок, для производства непромокаемых и защитных тканей, обкладки кабелей, гуммирования химической аппаратуры. Полиизобутилен применяют в качестве пластификатора полиолефинов, ингредиента резиновых смесей, компонента покрытий, клеев и адгезивов.

Низкомолекулярные полиизобутилены П-10 и П-20 используются в качестве присадок к смазочным маслам, загустителей в производстве консистентных смазок. Основным условием эффективного действия низкомолекулярных полиизобутиленов как вязкостных присадок является узкое молекулярно-массовое распределение. Наличие в полимере даже небольшого количества высокомолекулярных фракций приводит к их деструкции при повышенных температурах, при этом снижается вязкость масла.

Глава 3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИИ

Производство синтетических каучуков методом эмульсионной полимеризации было начато в Германии накануне второй мировой войны, в 1942—1943 гг. подобные производства были пущены в США, а в послевоенные годы получили широкое распространение во всем мире. Наиболее распространенными каучуками общего назначения, получаемыми полимеризацией в эмульсии, являются бутадиен-стирольные (α -метилстирольные). Кроме того, этим методом получают ряд каучуков специального назначения — бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, фторкаучуки и другие, а также широкий ассортимент синтетических латексов.

Важными преимуществами эмульсионной полимеризации (по сравнению с растворной) являются: возможность синтеза полимеров с высокой молекулярной массой при низких температурах и с высокими скоростями; намного меньшая пожароопасность производства в связи с использованием воды, а не органического растворителя; невысокая вязкость и хорошая транспортабельность латексов при значительных (30 % и выше) концентрациях полимера в продукте. Кроме того, достоинство этих процессов состоит в меньшей требовательности к чистоте сырья, так как эмульсионная полимеризация протекает по радикальному механизму и поэтому менее чувствительна к различным примесям.

Главным недостатком эмульсионных процессов полимеризации малополярных мономеров является невозможность регулирования микроструктуры полимеров. При радикальной полимеризации и сополимеризации бутадиена и его гомологов полимеры содержат преимущественно звенья в положении 1,4-*транс*, что вызывает ухудшение их технических свойств по сравнению с аналогичными каучуками растворной полимеризации. К числу недостатков относятся также многокомпонентность эмульсионной системы, а следовательно, несколько большие затраты на вспомогательные вещества и неизбежное загрязнение полимера этими продуктами.

Технологический процесс получения синтетического каучука при эмульсионной полимеризации состоит из нескольких стадий.

1. Подготовка реагентов, включающая приготовление мономерной фазы (шихты), водной фазы, содержащей растворенные эмульгаторы и регулирующие pH среды электролиты, растворов инициатора (или компонентов окислительно-восстановительной системы) и стоппера полимеризации, водной эмульсии гидропероксида и дисперсии антиоксиданта, раствора регулятора молекулярной массы в одном из мономеров.

2. Полимеризация или сополимеризация в эмульсии, которую в зависимости от температуры называют «горячей» (48—50°C) или «холодной» (5°C) и проводят в реакторах с мешалками и развитыми поверхностями теплообмена. По достижении заданной конверсии мономеров в систему вводят стоппер для обрыва реакций роста цепей и инициирования (часто одновременно вводят противостаритель).

3. Отгонка из латекса незаполимеризовавшихся мономеров (дегазация), необходимая практически во всех случаях, так как к каучукам и товарным латексам предъявляются жесткие требования по содержанию остаточных мономеров. С повышением конверсии уменьшается нагрузка на узел дегазации и снижаются энергетические затраты на процесс.

4. Выделение каучука из латекса, осуществляемое обычно коагуляцией с последующей промывкой и сушкой выделенного полимера. В зависимости от типа каучука и технологии его выделения возможны различные товарные формы каучука: рулоны, брикеты, неслипаящаяся крошка (порошок).

8.1. КОМПОНЕНТЫ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При полимеризации в гетерогенной эмульсионной системе обязательными компонентами являются: *дисперсная фаза* (мономер или смесь мономеров при проведении сополимеризации), *дисперсионная среда* (вода), *эмульгатор* и *инициатор полимеризации*.

В качестве основных мономеров в производстве синтетических каучуков применяют бутадиен и хлоропрен, а дополнительными могут быть стирол, α -метилстирол, акрилонитрил, 2-метил-5-винилпиридин, винилиденхлорид, метакриловая кислота и др. Почти все эти вещества в воде или практически нерастворимы, или растворимы в ограниченном количестве.

Применяемую воду подвергают специальной очистке от солей (чаще всего с помощью ионообменных смол) и в некоторых случаях — деаэрации для удаления растворенного кислорода, способного ингибировать радикальную полимеризацию некоторых мономеров.

Соотношение дисперсионной среды и дисперсной фазы определяется условиями полимеризации и назначением получаемого латекса или каучука. При высокотемпературной полимеризации (48—50 °C) и при получении товарных латексов с высокой концентрацией полимера соотношение фаз может составлять 100 : 100 ч. (масс.). При получении каучуков при низкой температуре (около 5 °C) с целью снижения вязкости латекса обычно используют большее разбавление мономеров, и соотношение водной и мономерной фаз может достигать (200 ÷ 250) : 100 ч. (масс.). С увеличением степени разбавления облегчаются отвод теплоты полимеризации и автоматическое регулирование процесса, но снижается эффективность использования полимеризационного оборудования, возрастают энергетические затраты и расход материалов при выделении каучука из латекса.

Эмульгаторы увеличивают устойчивость эмульсии мономеров в воде и стабилизируют коллоидную дисперсию образующегося полимера. Все эмульгаторы являются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ), способными адсорбироваться на границе раздела фаз, что приводит к существенному снижению поверхностного натяжения.

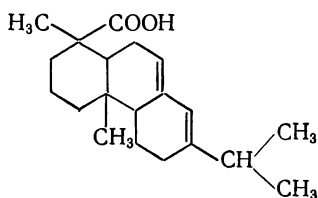
Молекулы ПАВ состоят из асимметрично расположенной гидрофильной части и гидрофобного углеводородного остатка (алкильного, арильного или алкиларильного радикала). Если гидрофильная часть представляет собой полярную группу, неспособную диссоциировать в водной среде на ионы, ПАВ называется неионогенным. Это чаще всего полиоксиэтиленовые эфиры спиртов или алкилфенолов общего вида $R-(O-CH_2-CH_2-)_nOH$ или блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов. В производстве синтетических каучуков такие эмульгаторы самостоятельно не применяются, но перспективны в сочетании с другими ПАВ.

Гидрофильные группы ионогенных ПАВ при растворении в воде диссоциируют на ионы, и в зависимости от того, какого за-

ряда ион обладает поверхностно-активным действием, различают анионоактивные и катионоактивные эмульгаторы. В производстве большинства эмульсионных каучуков и латексов используют анионоактивные ПАВ, в основном щелочные соли карбоновых кислот RCOOM (где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$), сульфоновых кислот (RSO_3M — сульфонаты) и сульфозэфиров (ROSO_3M — алкилсульфаты). ПАВ, в результате адсорбции на поверхности капель мономера (или частиц латекса), несут определенный отрицательный заряд.

При выборе ПАВ для эмульсионной полимеризации важно учесть не только его эффективность как эмульгатора, но предусмотреть его поведение в процессах выделения каучука. Если при коагуляции латекса эмульгатор преимущественно остается в каучуке, он не должен ухудшать его качество, если же эмульгатор удаляется со сточными водами, необходимо, чтобы он поддавался биологической деструкции и не загрязнял водоемы.

Соли карбоновых кислот (мыла), могут быть индивидуальными веществами (например, лаурилаты, стеараты и др.), но только мыла олеиновой кислоты имеют промышленное значение. Использование пищевых растительных масел для получения олеиновой кислоты делает необходимой замену ее синтетическими продуктами. Широкое применение в промышленности СК нашли мыла синтетических жирных кислот (СЖК) фракций $\text{C}_{10}\text{—C}_{13}$ и $\text{C}_{10}\text{—C}_{16}$ (парафинаты). При выделении каучука основная масса СЖК остается в полимере, отрицательно влияя на свойства вулканизатов, поэтому чаще всего парафинаты применяют в сочетании с эмульгаторами других типов. Одним из основных промышленных эмульгаторов являются мыла на основе канифоли, содержащей около 90 % смоляных кислот одинакового состава ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$), но различного строения, из которых основной является абиетиновая:

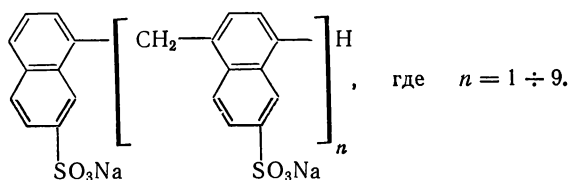


Наличие системы сопряженных двойных связей, способных участвовать в радикальных процессах, приводит к замедлению процесса полимеризации, поэтому большее распространение получили мыла на основе модифицированной канифоли: гидрированной, галогенированной, диспропорционированной (дрезинаты). Оставаясь в каучуке, эти карбоновые кислоты улучшают некоторые его свойства, в частности, повышают клейкость невулканизованных резиновых смесей, прочностные характеристики резин.

Поскольку сами карбоновые кислоты и большинство их солей в воде нерастворимы, использование эмульгаторов этой группы

требует проведения процессов в щелочной среде ($\text{pH } 9 \div 13$) и тщательной очистки воды от солей.

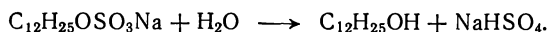
Сульфонаты, будучи солями сильных кислот, менее чувствительны к жесткости воды и сохраняют поверхностную активность в широком интервале $\text{pH } (2 \div 12)$, поэтому их можно применять для полимеризации в кислых средах. Наиболее известны алкилсульфонаты, получаемые омылением продуктов сульфохлорирования парафинов (волгонат) и алкиларилсульфонаты, отвечающие составу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 10 \div 12$) и выпускаемые под названием сульфонол НП-3. Долгие годы в промышленности СК успешно используется эмульгатор некаль — смесь натриевых солей моно-, ди- и трибутилнафталинсульфокислоты. К группе алкиларилсульфонатов относится также лейканол (диспергатор НФ) являющийся натриевой солью продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом и отвечающий формуле:



Вследствие относительно малой доли углеводородной части молекулы лейканол хорошо растворяется в воде, но обладает низкой поверхностной активностью, поэтому самостоятельно как эмульгатор он не используется, но весьма эффективен как стабилизатор различных дисперсий, в том числе и латексов.

Некаль и лейканол практически не подвергаются биологической деструкции, поэтому постепенно проводится замена их на биоразлагаемые продукты (например, волгонат или сульфонол НП-3).

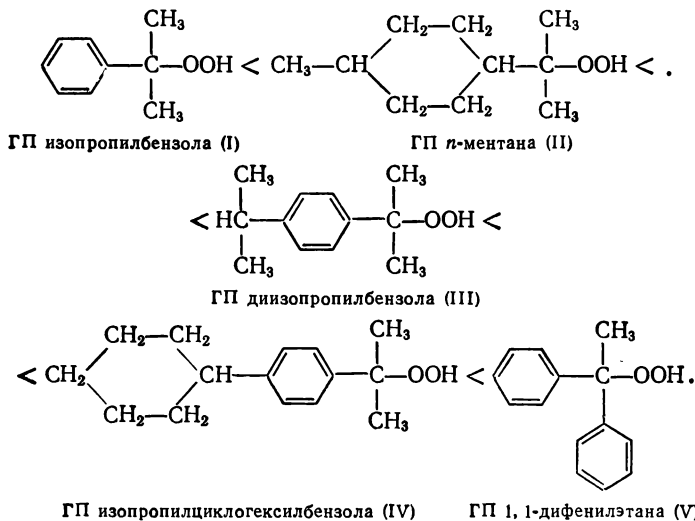
Основным представителем алкилсульфатов, применяемых при получении латексов, является додецилсульфат (лаурилсульфат) натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, обладающий высокой поверхностной активностью, прекрасно растворимый в воде и полностью биоразлагаемый, но частично подвергающийся гидролизу:



В последние годы большой интерес вызывают полимерные эмульгаторы, чаще всего представляющие собой омыленные сополимеры акриловой (или метакриловой) кислоты с другими ненасыщенными соединениями. Достоинствами полимерных эмульгаторов являются возможность широкого варьирования свойств ПАВ за счет изменения состава сополимера и его молекулярной массы, незначительное пенообразование водных растворов, улучшение экологических характеристик производства в результате практически полной ликвидации бионеразлагаемых стоков, возможность бессолевого коагулирования латексов.

Использование в качестве дополнительного мономера стирол-сульфоната натрия $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ или других подобных соединений позволяет проводить сополимеризацию без эмульгатора, поскольку латекс стабилизируется гидрофильными группами сополимера.

Для инициирования высокотемпературной эмульсионной полимеризации применяют главным образом персульфат калия, а для низкотемпературной — окислительно-восстановительные системы I-го типа, содержащие гидропероксид, сульфат железа (II), трилон Б и ронгалит. По иницирующей активности в составе таких систем гидропероксиды (ГП) можно расположить в следующий ряд:



Широко применявшийся ГП изопропилбензола заменен на ряде производств более активным гидропероксидом изопропилциклогексилбензола, что позволило снизить дозировку компонентов иницирующей группы, повысить производительность оборудования, уменьшить содержание геля в бутадиен-стирольных каучуках. По активности в реакциях переноса цепи названные ГП располагаются в ряд:



Поэтому при замене ГП изопропилбензола более активными для получения аналогичных по свойствам каучуков необходимо применять повышенные дозировки регуляторов молекулярной массы.

Кроме обязательных компонентов в эмульсионную систему входят регуляторы молекулярной массы, электролиты, поддерживающие оптимальное значение pH среды (тринатрийфосфат, хлорид калия и др.); по достижении необходимой конверсии мономеров в систему вводят стопперы, а перед выделением каучука из латекса — противостарители.

3.2. МЕХАНИЗМ И ТОПОГРАФИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризация в эмульсиях по кинетическим закономерностям существенно отличается от полимеризации в массе и в растворе, поскольку ее скорость зависит не только от концентрации мономера, но и от вида и концентрации ПАВ. Так, по данным Медведева с сотрудниками, для систем с водорастворимым инициатором скорость полимеризации v пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,5:

$$v = k_2 [M] [I]^{0,5} [Э]^{0,5}.$$

Для систем с нерастворимыми в воде инициаторами скорость полимеризации пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени:

$$v = k_2 [M] [I]^{0,5} [Э],$$

где $[M]$, $[I]$, $[Э]$ — концентрации мономера, инициатора и эмульгатора; k_2 — эффективная константа скорости полимеризации.

Таким образом, эмульгатор не только стабилизирует капли мономера и *полимерно-мономерные частицы* (ПМЧ), но играет в процессе значительно большую роль.

Нельзя однозначно толковать механизм эмульсионной полимеризации для всех возможных практических случаев ее проведения. Так, полимеризация может проводиться с использованием растворимых или нерастворимых в воде мономеров, инициаторов, эмульгаторов различной природы (неионогенных, катионо- или анионоактивных), с образованием полимеров, растворимых или нерастворимых в мономере. Все эти обстоятельства придают своеобразие полимеризационному процессу и по-разному влияют на его топографию.

В настоящее время в промышленности СК применяются главным образом анионоактивные эмульгаторы, имеющие довольно низкую молекулярную растворимость в воде [менее 0,1 % (масс.)], тогда как при полимеризации их дозировка существенно выше. В таких условиях эмульгатор преимущественно находится в агрегированном состоянии в виде *мицелл* диаметром около 10 нм. Предел молекулярной растворимости — *критическая концентрация мицеллообразования* (ККМ) зависит от природы ПАВ, температуры, присутствия в воде различных ионов и т. д. Число мицелл в 1 см³ раствора эмульгатора концентрации 1—2 % (масс.) обычно составляет около 10¹⁸.

Мономеры, применяемые при получении большинства синтетических каучуков и латексов (бутадиен, стирол, хлоропрен, винилиденхлорид и др.), в воде практически не растворяются. Однако каждая мицелла эмульгатора может ассимилировать около 100 молекул мономера, и в результате такой солюбилизации растворимость мономера возрастает. Например, молекулярная растворимость стирола в воде составляет 0,05 % (масс.), тогда как мицеллярно его может раствориться до 6—7 %. Солюбилизация

мономеров повышается в ряду: α -метилстирол < стирол < изопрен < бутадиен.

Понятно, что при практически реализуемых соотношениях водной и мономерной фаз большая часть мономера существует в исходной эмульсии в виде капель диаметром около 10 мкм (макрокапли), поверхность которых насыщена адсорбированными молекулами эмульгатора (гидрофильными группами к воде, гидрофобными — к мономеру). Таким образом, исходная эмульсия оказывается достаточно сложной системой, содержащей молекулярно растворенные эмульгатор и мономер (очень незначительное количество), мицеллы ПАВ с солюбилизированным мономером и капли различных размеров с адсорбированным слоем молекул эмульгатора.

Основываясь на такой картине распределения компонентов в системе и кинетических особенностях эмульсионной полимеризации, Юрженко и Харкинс независимо друг от друга разработали схему, качественно объясняющую топочимию, механизм и кинетику этого полимеризационного процесса. Согласно этим воззрениям, при образовании активных центров в водной фазе (наиболее характерный для промышленности СК случай) рост макромолекул начинается в мицеллах или каплях мономера в результате вхождения в них свободных радикалов. Учитывая, что диаметр мицелл примерно в 10^3 раз меньше диаметра макрокапель, а число мицелл превышает число капель в 10^8 — 10^9 раз, нетрудно рассчитать, что суммарная поверхность мицелл оказывается в 100—1000 раз больше, и зарождение полимерных цепей в каплях играет незначительную роль.

В работах Елисейевой высказывается иная точка зрения относительно места зарождения полимерных цепей при использовании водорастворимых инициаторов. Считается маловероятным, чтобы полярные ион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$, образовавшиеся при распаде персульфата калия, диффундировали из полярной водной фазы в менее полярные мицеллы, несущие к тому же определенный отрицательный заряд. Более вероятно присоединение водорастворимых свободных радикалов к молекулярно растворенному мономеру с образованием частиц вида $\dot{\text{M}} \cdots \text{SO}_4^-$, по строению напоминающих анионоактивные ПАВ. Такие дифильные радикалы, а также неполярные радикалы $\text{HO}^{\cdot}$, возникающие при реакциях $\text{SO}_4^{\cdot-}$ с водой, уже легко проникают в мицеллы и ПМЧ.

В случае окислительно-восстановительных систем иницирования окислитель (гидропероксид) растворен в углеводородной фазе, а восстановитель — в водной, поэтому образование свободных радикалов происходит в поверхностном слое частиц, и зарождение цепей в молекулярном растворе становится невозможным. Независимо от того, где начинает формироваться макромолекула, дальнейший рост полимерных цепей осуществляется в мицеллах.

При полимеризации в эмульсиях процесс можно разделить на три стадии. На первой происходит формирование ПМЧ. При ре-

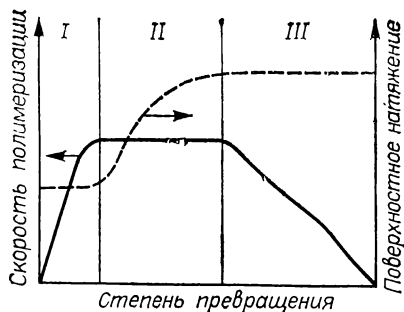


Рис. 108. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации (—) и поверхностного натяжения системы (---) от степени превращения: I — стадия формирования частиц; II — стадия постоянной скорости полимеризации; III — заключительная стадия.

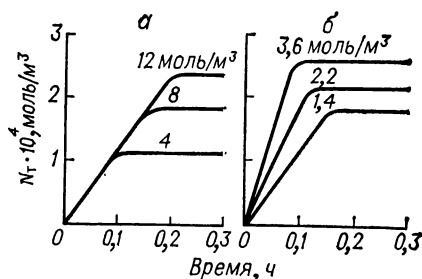


Рис. 109. Влияние начальной концентрации эмульгатора (а) и инициатора (б) на кинетику образования латексных частиц.

альных скоростях инициирования рост цепей начинается в небольшой части мицелл ($\approx 0,1\%$) и развивается за счет солюбилизированных молекул мономера. По мере развития полимеризации мицеллы растут, пополняясь мономером из капель путем диффузии через водный раствор*, и постепенно превращаются в ПМЧ. Увеличение поверхности растущих ПМЧ приводит к дополнительной адсорбции молекул эмульгатора, прежде всего из его молекулярного раствора, а также из мицелл, в которых процесс полимеризации не происходит. Генерирование свободных радикалов с постоянной скоростью приводит к увеличению числа активных ПМЧ, причем с уменьшением концентрации неактивных мицелл повышается вероятность попадания радикала в растущую ПМЧ. На кинетической кривой эмульсионной полимеризации (рис. 108) этот начальный период процесса (первая стадия) характеризуется возрастанием скорости полимеризации и постоянством поверхностного натяжения на границе водной и мономерной фаз.

Кинетика образования частиц и их число в системе определяются исходной концентрацией мицелл и скоростью образования свободных радикалов (рис. 109). Повышение количества мицелл (исходной концентрации эмульгатора) не влияет на скорость образования ПМЧ, но определяет их общее количество, тогда как при повышении исходной концентрации инициатора возрастают и скорость образования и предельное число мицелл.

По мере роста числа и размеров ПМЧ все больше эмульгатора расходуется на их стабилизацию, и с момента исчезновения мицелл эмульгатора начинается вторая стадия процесса. При этом весь эмульгатор находится в адсорбированном состоянии на поверхности частиц, образование новых ПМЧ становится невоз-

* Не исключено, что перенос мономера происходит и при непосредственном соприкосновении частиц при их перемешивании в водной среде.

можным, и их число стабилизируется. По мере увеличения объема ПМЧ их поверхность становится все более адсорбционно насыщеннoй, и на этой стадии процесса наблюдается возрастание поверхностного натяжения на границе раздела водной фазы и ПМЧ (см. рис. 108). При непрерывном поступлении новых порций мономера в частицы и хорошей растворимости полимера в мономере их соотношение в ПМЧ длительное время сохраняется постоянным (близким к 1 : 1), полимеризация протекает с постоянной скоростью, и, следовательно, скорость диффузии не является лимитирующим фактором процесса.

К концу второй стадии процесса мономер в каплях исчерпывается и его поступление в ПМЧ прекращается. На третьей, заключительной стадии процесса размеры ПМЧ и поверхностное натяжение на их границе стабилизируются, дальнейшая полимеризация протекает за счет связывания мономера в ПМЧ, и скорость процесса постепенно уменьшается (см. рис. 108) из-за снижения концентрации мономера.

Таким образом, границами между отдельными стадиями эмульсионной полимеризации являются моменты исчезновения мицелл эмульгатора и капель мономера.

Базируясь на основных положениях изложенного качественно-го описания процесса, Смит и Эварт разработали количественную теорию эмульсионной полимеризации. Для стационарного периода процесса в соответствии с кинетическим анализом радикальной полимеризации скорость расходования мономера составляет:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [M] [M \cdot].$$

Применительно к эмульсионной полимеризации $[M]$ необходимо заменить на $[M]_д$ — концентрацию мономера в латексной частице, а величину $[M \cdot]$ можно выразить через число частиц в системе. Из исследований полимеризации в массе известно, что на каждый свободный радикал приходится объем мономера 10^{-1} — 10^{-2} мкм³. Объем растущих латексных частиц, и тем более мицелл, значительно меньше, следовательно, в одной частице не может быть более одного активного центра, и их концентрация равна концентрации активных ПМЧ N^* :

$$[M \cdot] = N^*/N_A,$$

где N_A — число Авогадро.

Поскольку полимеризация идет не во всех ПМЧ одновременно, отношение N^* к общему числу частиц N можно обозначить как среднее число активных центров в частице $\bar{n}$:

$$\bar{n} = N^*/N.$$

С учетом этих соотношений скорость расходования мономера при эмульсионной полимеризации выражается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [M]_д \bar{n} N/N_A. \quad (43)$$

Из этого уравнения можно вывести выражение для скорости изменения конверсии ω :

$$\omega = \frac{dX}{dt} = k_2 \delta \gamma \bar{n} [N] / N_A, \quad (44)$$

где X — конверсия мономера; $\delta = V_B^0 / V_M^0$ — исходное объемное соотношение водной и мономерной фаз; γ — объемная доля мономера в ПМЧ; $[N]$ — число частиц в единице объема водной фазы.

Основным неопределенным параметром уравнения (44) является $\bar{n}$. Смит и Эварт рассчитали этот параметр для следующих трех предельных случаев.

1. Свободные радикалы не только входят в ПМЧ, но с высокой скоростью выходят обратно в водную фазу. При этом подавляющее большинство ПМЧ не содержит активных центров ($\bar{n} \ll 1$), но для малорастворимых в воде мономеров такой случай практически невозможен.

2. Вероятность выхода свободных радикалов из ПМЧ ничтожно мала, и скорость рекомбинации намного превышает скорость роста цепи. В такой ситуации в латексной частице может быть либо одна растущая цепь, либо ни одной, ибо при вхождении в активную ПМЧ второго свободного радикала немедленно происходит обрыв кинетической цепи. Такой случай наиболее характерен для синтеза каучуков методом эмульсионной полимеризации; учитывая статистический характер вхождения свободных радикалов в частицы, $\bar{n} = 0,5$.

3. В тех же условиях время, необходимое для рекомбинации свободных радикалов, превышает время между двумя последовательными попаданиями их в ПМЧ. При этом $\bar{n}$ может быть существенно больше 1, но, учитывая размеры латексных частиц, такая ситуация представляется маловероятной.

Число частиц, образовавшихся к моменту исчезновения мицелл эмульгатора, согласно теории Смита и Эварта, составляет:

$$N = K (\mu_0 S_0)^{0,6} (v_n)^{0,4} \theta^{-0,4}, \quad (45)$$

где K — константа; μ_0 — исходное число мицелл; S_0 — площадь поверхности одной мицеллы; v_n — скорость иницирования; θ — скорость роста объема частицы, содержащей один радикал.

Константа K рассчитана для двух крайних гипотетических случаев: свободные радикалы входят только в мицеллы и не попадают в ПМЧ, что справедливо только в начале первой стадии ($K = 0,53$); эффективность захвата радикала единицей поверхности у частиц любого размера одинакова ($K = 0,37$).

Произведение $\mu_0 S_0$ зависит от природы и количества эмульгатора:

$$\mu_0 S_0 = \alpha_3 C_3 V_B^0, \quad (46)$$

где α_3 — параметр, характеризующий размеры мицелл эмульгатора; C_3 — содержание эмульгатора в водной фазе, % (масс.); V_B^0 — исходный объем водной фазы.

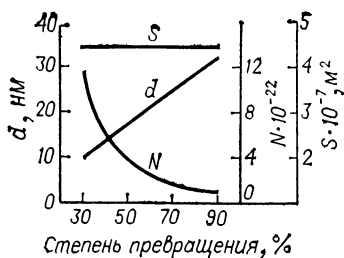


Рис. 110. Зависимость диаметра частиц d , суммарной поверхности S и числа частиц N в 1 м^3 латекса от степени превращения стирола.

Аналогично можно представить скорость иницирования через параметр инициатора α_n и его концентрацию в водной фазе C_n :

$$v_n = \alpha_n C_n V_v^0 \quad (47)$$

С учетом выражений (46) и (47) число частиц, образовавшихся к началу стационарного периода, составляет

$$N = K V_v^0 (\alpha_3 C_3)^{0,6} (\alpha_n C_n)^{0,4} \theta^{-0,4} \quad (48)$$

Величины α_3 , α_n , θ определены экспериментально для многих систем эмульсионной полимеризации.

Теория Смита и Эварта хорошо описывает хотя и наиболее распространенный в промышленности СК, но частный случай эмульсионной полимеризации (нерастворимые в воде мономеры, водорастворимые инициаторы, хорошая растворимость полимера в мономере и т. д.).

Иной подход к объяснению особенностей эмульсионной полимеризации лежит в основе теории Медведева, согласно которой образование свободных радикалов, рост и обрыв цепей происходит не во всем объеме ПМЧ, а лишь в обогащенном мономером поверхностном слое, что подтверждается для ряда систем неоднородностью строения латексных частиц. Неизменность скорости полимеризации в стационарный период объясняется тем, что суммарная поверхность частиц остается постоянной, а увеличение размеров отдельных частиц компенсируется уменьшением их числа в результате коалесценции (рис. 110). Такой ход эмульсионной полимеризации наиболее вероятен для систем с ограниченной растворимостью мономера в полимере.

Грицковой и Праведниковым развиваются представления о значительной роли микроэмульгирования. Согласно этим представлениям, при эмульгировании мономера в водном растворе ПАВ наряду с мицеллами и макрокаплями образуются микрокапли с диаметром 50—100 нм (по размерам близкие к латексным частицам), в которых и развивается процесс полимеризации. В зависимости от условий эмульгирования соотношение между мицеллами, микро- и макрокаплями меняется, что неизбежно отражается на кинетике полимеризации, ММР полимера и распределении латексных частиц по размерам. При введении эмульгатора не в водную, а в мономерную фазу образование мицелл затруднено, а микроэмульгирование протекает более эффективно. Образование микрокапель облегчается при использовании неионогенных эмульгаторов, и поскольку ионогенные ПАВ более эффективны как стабилизаторы эмульсий и дисперсий, наиболее целесообразным оказывается использование смесей различных ПАВ.

Так, добавка спиртов C_5-C_{11} к мылам СЖК или канифоли в производстве бутадиен-стирольных каучуков позволяет повысить концентрацию полимера в получаемом латексе и в 1,5—2,5 раза уменьшить расход эмульгаторов, что существенно снижает загрязнение окружающей среды.

При использовании мономеров, заметно растворяющихся в воде (более 1 %), образование латексных частиц носит более сложный характер, и рассмотренные теории неприменимы к таким системам, редко встречающимся в производстве синтетических каучуков.

3.3. ОПТИМИЗАЦИЯ, УПРАВЛЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Процессы эмульсионной полимеризации и сополимеризации в промышленности проводят по периодической и непрерывной схемам, и только последние могут быть объектом оптимизации и моделирования. Непрерывная полимеризация протекает в каскаде реакторов (не менее 10), каждый из которых по своим гидродинамическим свойствам близок к реакторам идеального смешения, тогда как весь каскад можно рассматривать как один аппарат, приближающийся к аппарату идеального вытеснения с какой-то условной длиной l^* .

Процессы сополимеризации (чаще всего бутадиена со стиролом или α -метилстиролом) относятся к классу сложных химико-технологических объектов управления из-за инерционности, многофакторности и длительности протекания. Основными регулируемыми параметрами являются конверсия мономеров (X) и обобщенный показатель свойств — жесткость по Дефо (D). Характерно, что эти два параметра могут меняться в широких пределах независимо друг от друга.

При управлении процессом сополимеризации необходимо решать три задачи: получение максимального выхода полимера, получение заданной средней молекулярной массы каучука, получение химически однородного сополимера. Первая задача заключается в нахождении таких значений управляющих параметров (расходы эмульгатора, компонентов иницирующей системы), чтобы при заданном расходе мономеров достичь максимальной производительности каскада с получением каучука в определенном интервале значений D . При решении второй задачи находят значения управляющих параметров, обеспечивающие получение требуемой молекулярной массы сополимера. Третья задача состоит в определении рациональной подпитки системы более активным мономером (бутадиеном) для поддержания постоянного состава получаемого сополимера.

На современном этапе оптимизации и моделирования решают две первые задачи, и соответственно построение математической

* Так как для расчетов важнее продолжительность процесса, а не путь, пройденный потоком в аппарате, условную длину выражают в единицах времени.

модели разбивают на два этапа: разработка «модели конверсии» и «модели молекулярной массы».

В основу модели конверсии положен описанный выше механизм эмульсионной полимеризации, включающий три стадии. Начальная стадия, при которой образуются полимерно-мономерные частицы, предполагается безынерционной и характеризуется весьма малой (по сравнению с другими стадиями) продолжительностью. Число образовавшихся частиц N описывается уравнением (48). Подобное допущение не совсем строго, так как в непрерывном процессе образование и рост ПМЧ идут одновременно, но это не вносит существенных неточностей в разрабатываемую модель.

Для стационарной (II) и заключительной (III) стадий эмульсионной сополимеризации изменение концентрации каждого из мономеров по ходу процесса описывается с помощью дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dM_1}{dl} = \frac{1}{G} f_1(M_1, M_2, N), \\ \frac{dM_2}{dl} = \frac{1}{G} f_2(M_1, M_2, N), \end{cases} \quad (49)$$

где M_1, M_2 — концентрации 1-го и 2-го мономеров в латексе в любой точке каскада реакторов; G — расход эмульсии на входе в систему.

Вид функций расходования каждого мономера f_1 и f_2 выводится из кинетических уравнений радикальной сополимеризации (см. стр. 170). При этом для II стадии предполагается постоянство концентрации мономеров в ПМЧ, а для III — отсутствие поступления мономеров в зону образования полимера (ПМЧ). В соответствии с этим функции расходования мономеров для II стадии имеют вид:

$$\begin{cases} -\frac{dM_1}{dt} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_1 M_1/k_{11} + r_2 M_2/k_{22}} C \frac{N}{2}, \\ -\frac{dM_2}{dt} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{M_1 + r_2 M_2}{r_1 M_1/k_{11} + r_2 M_2/k_{22}} C \frac{N}{2}, \end{cases} \quad (50)$$

где r_1, r_2 — константы сополимеризации; k_{11}, k_{22} — константы скоростей реакций роста цепи при гомополимеризации мономеров; C — концентрация мономеров в ПМЧ.

Для III стадии значения этих функций определяются выражениями:

$$\begin{cases} -\frac{dM_1}{dt} = \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_1 M_1/k_{11} + r_2 M_2/k_{22}} \frac{M_1}{A_0 + A_1 M_1 + A_2 M_2} \frac{N}{2}, \\ -\frac{dM_2}{dt} = \frac{M_1 + r_2 M_2}{r_1 M_1/k_{11} + r_2 M_2/k_{22}} \frac{M_2}{A_0 + A_1 M_1 + A_2 M_2} \frac{N}{2}, \end{cases} \quad (51)$$

где $A_0 = (M_{10} + M_{20}) \rho_{\text{сп}}^{-1}$; $A_1 = \rho_{M_1}^{-1} - \rho_{\text{сп}}^{-1}$; $A_2 = \rho_{M_2}^{-1} - \rho_{\text{сп}}^{-1}$; M_{10}, M_{20} — исходные концентрации мономеров; $\rho_{M_1}, \rho_{M_2}, \rho_{\text{сп}}$ — плотности мономеров и сополимера.

Начальными условиями для системы уравнений (49) являются:

$$M_1|_{l=l_0} = M_{10}; \quad M_2|_{l=l_0} = M_{20}.$$

Координата перехода между II и III стадиями определяется концентрациями мономеров в начале каждой стадии:

$$M_{1_0}^{III} + M_{2_0}^{III} = (M_{1_0}^{II} + M_{2_0}^{II}) C^*, \quad (52)$$

где C^* — равновесная массовая доля мономеров в набухшем полимере (в ПМЧ).

При радикальной полимеризации среднечисловая степень полимеризации $\bar{P}_n$ определяется как отношение скорости расходования мономеров к скорости реакций остановки роста цепей. Последние включают обрыв кинетических цепей, причем в стационарный период скорость исчезновения свободных радикалов равна скорости их образования v_n , и различные реакции переноса цепи. В присутствии активных переносчиков цепи, например меркаптанов, широко применяемых в промышленности для регулирования молекулярной массы каучуков эмульсионной полимеризации, реакции переноса цепи идут почти исключительно с их участием, и всеми прочими реакциями переноса цепи можно пренебречь. Тогда величина $\bar{P}_n$ в любой точке аппарата определяется из соотношения:

$$\bar{P}_n = \left(\frac{dM_1}{dl} + \frac{dM_2}{dl} \right) / \left(v_n + \frac{dL}{dl} \right), \quad (53)$$

где $\frac{dL}{dl}$ — изменение концентрации регулятора по длине аппарата.

В условиях дробного введения регулятора (основная часть — в начале процесса, остальное — в виде n подпиток при определенных конверсиях мономеров) материальный баланс регулятора записывается в виде:

$$\frac{dL}{dl} = \frac{1}{G} f_3(L) + \sum_{i=0}^n \Pi_i (1 - l_{\Pi_i}), \quad (54)$$

где $f_3(L)$ — функция расходования регулятора по длине аппарата; Π_i — поступление регулятора при i -ой подпитке; l_{Π_i} — условная длина аппарата в точке подпитки.

При регулировании полимеризации меркаптанами реакция имеет первый порядок по регулятору, и функция $f_3(L)$ имеет вид кинетического уравнения:

$$f_3(L) = -k_L L, \quad (55)$$

где k_L — константа скорости расходования регулятора.

Остановка роста цепей в результате обрыва протекает в значительно меньшей степени, чем в результате переноса, поэтому если пренебречь величиной v_n в знаменателе уравнения (53), усредненные степеней полимеризации по всей длине каскада полимеризаторов приводит к выражению:

$$\bar{P}_n(l) = \int_0^l [M_1(l) + M_2(l)] dl / \int_0^l L(l) dl. \quad (56)$$

От вычисленных значений $\bar{P}_n(l)$ легко перейти к значениям среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс каучука,

зная среднюю молекулярную массу мономеров и принимая коэффициент полидисперсности равным 2.

Выведенные на основе кинетических зависимостей математические модели конверсии и молекулярной массы корректировались в промышленных условиях при непрерывной сополимеризации бутадиена с α -метилстиролом. При этом варьировалось несколько входных параметров: количества эмульгатора, компонентов иницирующей системы, регулятора, общий расход эмульсии на входе, температура. Выходные параметры — конверсия, состав сополимера, его молекулярная масса, свойства каучука (D), изменения концентраций инициатора и регулятора — определяли после установления стационарного режима.

При корректировке модели конверсии был введен параметр эффективности иницирования f_z , а при корректировке модели молекулярной массы уточнялось значение константы скорости k_L . Сравнение данных расчета по скорректированным моделям с экспериментальными данными показало относительное отклонение по модели конверсии на 5 %, а по модели молекулярной массы — на 6 %.

При решении задачи управления процессом конверсия стабилизируется в каскаде реакторов по зонам. Конверсию после каждой зоны определяют автоматически и корректировку осуществляют изменением температуры процесса. В первой зоне возможно двухпараметрическое управляющее воздействие, когда значения реальной конверсии X_p сопоставляют с оптимальной, рассчитанной по модели X_m , и при $X_p > X_m$ уменьшают дозировку инициатора, а при $X_p < X_m$ — повышают температуру.

Молекулярную массу стабилизируют изменением дозировки регулятора, при этом в начало процесса и в 1-ю подпитку обычно подают постоянное количество регулятора, а во 2-ю подпитку — переменное, в зависимости от жесткости по Дефо получаемого каучука. Отсутствие приборов непрерывного действия для измерения качественных показателей каучуков значительно повышает инерционность системы.

При решении задачи увеличения конверсии установлено, что с повышением дозировки регулятора молекулярной массы удастся получать каучуки с заданными свойствами (D) при более высоких конверсиях мономеров. Правда, получаемые таким путем полимеры характеризуются более широким ММР.

Реализация разработанных алгоритмов управления процессом эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом (α -метилстиролом) в составе АСУТП позволила несколько повысить производительность оборудования и улучшить качество каучуков.

3.4. ДЕГАЗАЦИЯ ЛАТЕКСОВ

При степенях превращения мономеров выше 60—65 % незаполимеризовавшиеся мономеры находятся в ПМЧ, и их отгонка осуществляется в сложной многофазной системе каучук — мономер.

ры — вода — пары. В этом отношении отгонка мономеров из латексов имеет много общего с водной дегазацией растворных каучуков, однако ПМЧ имеют гораздо меньшие размеры и в системе присутствует значительное количество ПАВ. Выделение мономеров из каучука в паровую фазу складывается из двух этапов: диффузии в частице каучука и диффузии в водной среде с выходом в паровую фазу.

Несмотря на низкие коэффициенты диффузии мономеров в каучуке первый этап процесса не лимитирует скорость отгонки, так как диаметры латексных частиц очень малы. При слабой растворимости углеводородов в воде скорость перехода молекул мономера в пары определяется сопротивлением жидкой фазы.

Низкая устойчивость латекса к изменениям температуры и механическим воздействиям является причиной образования коагулята при дегазации латекса, поэтому технологическая схема и ее аппаратное оформление должны отвечать следующим требованиям: 1) минимальное время пребывания латекса в аппарате; 2) минимальное гидравлическое сопротивление для обеспечения высокой скорости прохождения латекса и равномерного распределения давления по системе; 3) минимальное остаточное давление для эффективного испарения мономеров из латекса при относительно низких температурах; 4) наилучший контакт между латексом и острым паром для эффективного массообмена; 5) поддержание соответствующих гидродинамических условий, обеспечивающих наименьшую забивку аппарата.

Присутствие в системе ПАВ существенно затрудняет дегазацию латекса, способствуя значительному пенообразованию. Пена образуется тем легче, чем ниже поверхностное натяжение латекса; самое сильное пенообразование придает латексам некаль, а самое слабое — мыла жирных кислот. С повышением температуры пенообразование усиливается, но снижается устойчивость пены вследствие уменьшения вязкости латекса.

Из-за значительного пенообразования в большинстве процессов дегазации не удается использовать противоток латекса и пара, и применяют прямоточные дегазаторы непрерывного действия с пакетной насадкой диск — кольцо. Но при использовании нескольких дегазационных колонн в целом система работает в режиме противотока. Недостаточно развитая поверхность соприкосновения пара и латекса в прямоточных аппаратах приводит к повышенному расходу пара, и для более полного удаления мономеров, особенно таких малолетучих, как стирол или α -метилстирол, последние дегазаторы каскада должны работать при разрежении (остаточное давление 40—50 кПа).

При дегазации латексов бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) сополимеров каскад обычно состоит из трех прямоточных колонн, при этом в первой отгоняется основная масса незаполимеризовавшегося бутадиена, во второй — оставшийся бутадиен и основное количество дополнительного мономера, и в третьей происходит удаление остатков мономеров. При такой схеме отгонки

содержание стирола (α -метилстирола) в дегазированном латексе составляет 0,2—0,3 % (масс.).

Более эффективно протекает дегазация в колоннах противоточного типа. Для уменьшения пенообразования необходима тщательная предварительная отгонка бутадиена (до содержания не более 0,2 %), кроме того, перед подачей на дегазацию латекс заправляют пеногасителем: силоксановыми жидкостями, солями стеариновой кислоты и др. При противоточной дегазации с тем же числом аппаратов (что и при прямоточной) достигается почти двухкратное снижение расхода пара и электроэнергии, уменьшается температура дегазации, и в то же время содержание остаточного стирола в дегазированном латексе снижается примерно до 0,05 % (масс.).

Относительная концентрация мономера в дегазированном каучуке C связана с объемной долей каучука ϕ_1 соотношением:

$$C = (1 - \phi_1) \rho_m / \phi_1 \rho_k, \quad (57)$$

где ρ_m , ρ_k — плотности мономера и каучука.

Равновесное распределение мономера между каучуком и паровой фазой описывается тем же уравнением, что и для дегазации растворных каучуков (25), которое при значениях ϕ_1 , близких к 1, принимает вид:

$$P/P_0 = 4,26 (1 - \phi_1). \quad (58)$$

Парциальное давление паров мономера в паровой фазе P можно рассчитать по выражению:

$$P = \frac{P G_m / M_m}{G_m / M_m + G_n / M_n}, \quad (59)$$

где P — давление в аппарате; G_m , G_n — количества мономера и пара в смеси; M_m , M_n — их молекулярные массы.

Количество отгоняемого мономера определяется из уравнения материального баланса:

$$G_m = Q (C_n - C_k), \quad (60)$$

где Q — производительность аппарата по каучуку; C_n , C_k — начальная и конечная концентрации мономера в каучуке.

Расчет каскада дегазаторов проводят по наименее летучему мономеру методом последовательных приближений. Задавая определенным значением C_k , по окончании процесса рассчитывают G_m , затем парциальное давление паров мономера P , величину $(1 - \phi_1)$ по уравнению (58) и, наконец, значение C по (57). Расчет повторяют до тех пор, пока принятое значение C_k не совпадет с полученным в результате расчета. Аналогично проводят расчет последующих аппаратов дегазации, при этом C_k предшествующего аппарата является начальной концентрацией для последующего.

В ряде областей применения товарных латексов содержание в них остаточных мономеров жестко регламентируется, и для его дальнейшего снижения рекомендуют по окончании дегазации про-

водить отдувку летучих продуктов (без дополнительного обогрева). При этом латекс охлаждается за счет испарения воды, вместе с парами которой почти полностью удаляется оставшийся в латексе мономер.

После дегазации латекса на стадии, предшествующей его коагуляции, целесообразно проводить химическую модификацию каучуков эмульсионной полимеризации для придания им некоторых специфических свойств. Используемый для модификации реагент должен удовлетворять по крайней мере двум условиям: не вызывать существенной дестабилизации латексов и достаточно хорошо растворяться в водной фазе и каучуке. К числу таких реагентов относятся органические надкислоты и пероксид водорода, применяемые для эпоксидирования каучуков (в том числе и натурального). Высокая реакционная способность трехчленного оксиранового цикла открывает широкие возможности дальнейшей модификации полимеров.

Эффективным модификатором эмульсионных каучуков является *n*-нитрозодифениламин, присоединение которого к макромолекулам каучуков не только улучшает свойства получаемых резин, но и стабилизирует полимер химически связанным противостарителем. На этой же стадии могут быть введены некоторые винильные или акрилатные соединения, участвующие в реакциях привитой сополимеризации, что также позволяет присоединить к полимерной цепи фрагменты антиоксидантов.

3.5. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЛАТЕКСОВ И ВЫДЕЛЕНИЕ КАУЧУКОВ

Будучи двухфазными коллоидными дисперсиями, латексы не являются термодинамически устойчивыми системами, однако на практике удается подобрать такие типы и концентрации эмульгаторов, соотношения фаз и условия эмульсионной полимеризации, что латекс получается довольно устойчивым в процессе синтеза, предварительной переработки (дегазация, перекачивание, транспортировка по трубопроводам и т. д.) и некоторого срока хранения. Поэтому об агрегативной устойчивости латексов можно говорить только в таком «условном» смысле, но этот показатель играет важную технологическую роль.

Только снижением поверхностного натяжения на границе фаз (за счет введения ПАВ) необходимой стабильности системы достичь невозможно, и одна из функций эмульгатора состоит в создании определенного энергетического барьера, препятствующего сближению и непосредственному контакту латексных частиц.

Можно выделить два типа энергетических барьеров: *электростатический* и *структурно-механический*. Первый обусловлен тем, что вследствие наличия адсорбционного слоя эмульгатора частицы полимера в латексе заряжены по отношению к близлежащим слоям водной фазы. Для латексов, полученных с использованием ионогенных эмульгаторов, характерно существование на межфазной

границе двойного электрического слоя. Частица полимера, покрытая адсорбированными поверхностно-активными ионами (чаще всего анионами), несет определенный электрический заряд. Внешняя обкладка двойного электрического слоя образована ионами противоположного заряда и состоит из двух частей. Определенная часть ионов водной фазы связана с поверхностью частиц не только электростатическими, но и адсорбционными силами, образуя плотный слой, который перемещается в водной среде вместе с частицей. Другая часть ионов образует рыхлый (диффузный) слой, плотность которого быстро падает по мере удаления от поверхности частицы, и ионы диффузного слоя вместе с частицей не перемещаются. Это приводит к определенной разности потенциалов между поверхностью полимера и водной средой (*электрокинетический, или ζ -потенциал*), которая для ионогенных ПАВ может достигать нескольких десятков милливольт.

В латексах, стабилизированных неионогенными ПАВ или водорастворимыми полимерами, частицы обычно несут небольшой отрицательный заряд, связанный с избирательной адсорбцией имеющих в водной фазе анионов (преимущественно HO^-). Значение ζ -потенциала таких латексов примерно на порядок ниже, чем у латексов с ионогенными эмульгаторами.

Структурно-механический барьер связан с образованием плотных гидратных оболочек адсорбционных слоев на поверхности латексных частиц. Соотношение вкладов этих двух факторов в агрегативную устойчивость латекса зависит от природы применяемых эмульгаторов. По-видимому, в случае ионогенных ПАВ большую роль играет электростатическое отталкивание частиц, тогда как для неионогенных — более важным оказывается структурно-механический барьер.

Преодоление энергетических барьеров при сближении частиц возможно при различных воздействиях на латекс в процессах его получения, хранения, транспортировки, выделения каучука или получения изделий непосредственно из латекса. В зависимости от назначения получаемых латексов (выделение каучука или товарный латекс) к ним предъявляются различные требования по агрегативной устойчивости.

В любом случае латекс должен обладать достаточной устойчивостью к механическим воздействиям, так как возникающие при перемешивании, транспортировке и других процессах сдвиговые напряжения способны ослабить адсорбционно-соляватные оболочки частиц, что вызывает образование коагулюма. Коагуляция происходит при определенных градиентах скорости и вследствие неравномерного распределения этого градиента по объему носит локальный характер. Образующиеся частицы коагулюма могут осаждаться на поверхностях аппаратов, мешалок, трубопроводов, осложняя проведение технологического процесса.

Устойчивость латексов к действию повышенных температур важна при отгонке незаполимеризовавшихся мономеров, проводимой практически для всех эмульсионных каучуков и латексов.

Наименее устойчивы к действию повышенных температур латексы, стабилизированные неионогенными ПАВ, коагулирующие при температурах около 80 °С. Для термической коагуляции латексов с анионоактивными эмульгаторами необходимо воздействие температур 120—150 °С в течение нескольких суток. Особым случаем термической дестабилизации латексов является термосенсибилизация, протекающая в присутствии специально вводимых веществ, которые мало влияют на стабильность латексов при обычных температурах, но вызывают его коагуляцию при нагревании. На термосенсибилизации основан один из способов получения резиновых изделий из латексов.

К числу физических дестабилизирующих воздействий относится замораживание — оттаивание. Для товарных латексов желательна высокая устойчивость к подобному воздействию, в то же время метод коагуляции замораживанием применяется на практике при получении пенорезины по методу Талалая. Для латексов, получаемых с целью выделения каучука, этот вид устойчивости значения не имеет. Характерно, что наиболее легко коагулируют при замораживании латексы полярных полимеров, поэтому такой способ коагуляции используется при выделении из латекса хлоропеновых каучуков.

Для товарных латексов обязательным требованием является устойчивость при длительном хранении и часто — стабильность при введении наполнителей, так как многие области применения товарных латексов предполагают использование латексных смесей. Дестабилизация латексов при введении инертных наполнителей связана с перераспределением эмульгатора, в результате чего снижается адсорбционная насыщенность латексных частиц. Кроме того, многие наполнители могут выделять в водную среду ионы металлов, в том числе многовалентных (Ca^{2+} , Al^{3+} и др.), или менять величину рН.

Коагуляция латексов под действием электролитов является основным способом выделения каучуков и широко применяется при переработке товарных латексов. При введении в латекс электролита уменьшается значение ζ -потенциала, что снижает энергетический барьер и приводит к повышению вероятности слипания частиц при их столкновении. При низких концентрациях электролита не каждое столкновение частиц приводит к их слипанию, и такой процесс называют *медленной коагуляцией*. При определенной концентрации электролита дестабилизация частиц происходит столь глубоко, что каждое столкновение приводит к их слипанию, и скорость процесса перестает зависеть от количества вводимого коагулянта. Такой процесс называют *быстрой коагуляцией*, а концентрацию электролита, при которой он начинается, — *порогом быстрой коагуляции*. Порог быстрой коагуляции зависит не только от природы электролита, но и от типа и концентрации примененного эмульгатора.

В соответствии с теорией коагулирующая способность ионов меняется пропорционально их заряду в шестой степени, т. е.

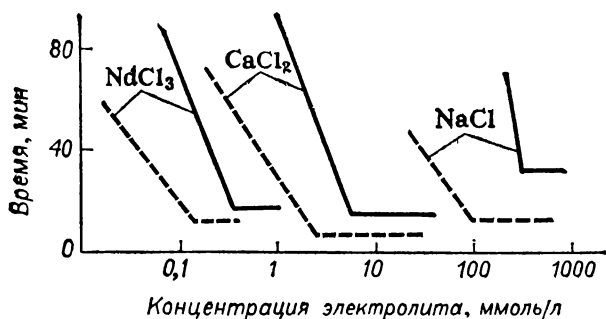


Рис. 111. Зависимость продолжительности первой стадии коагуляции латекса СКС-30АРК от вида и концентрации электролита при содержании эмульгатора 2,9 % (— — —) и 7,9 % (— — —).

в случае латекса с анионоактивным эмульгатором для достижения одинакового дестабилизирующего эффекта необходимая концентрация двухвалентных катионов в 64 раза (а трехвалентных — в 730 раз!) ниже, чем одновалентных *. С повышением количества введенного эмульгатора возрастают адсорбционная насыщенность латексных частиц и, следовательно, энергетический барьер, что влияет на скорости медленной и быстрой коагуляции и пороговые концентрации электролита (рис. 111).

В ряде случаев непосредственной причиной коагуляции может быть образование нерастворимых солей при взаимодействии эмульгатора с введенным электролитом. К аналогичному эффекту приводит подкисление латексов, стабилизированных мылами карбоновых кислот. Уже при $\text{pH} \approx 8$ происходит гидролиз поверхностно-активных анионов с образованием нерастворимых в воде карбоновых кислот, не обладающих свойствами ПАВ. С точки зрения уменьшения расхода коагулирующих агентов целесообразно применение смеси электролитов, из которых один способствует снятию заряда частиц и высаливанию эмульгатора, а другой переводит эмульгатор в форму, не обладающую поверхностной активностью.

При введении электролитов в латексы, содержащие неионогенные эмульгаторы, происходит дегидратация адсорбционных оболочек латексных частиц, высаливание эмульгатора электролитом, и в конечном итоге — коагуляция латекса.

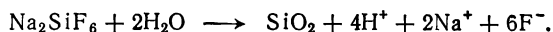
Независимо от скорости коагуляции процесс протекает в два этапа. На первом этапе в латексе происходят внутренние изменения: повышается вязкость, растет оптическая плотность, частицы собираются в рыхлые агрегаты (*флокуляция*). При этом возрастает адсорбционная насыщенность латексных частиц (до 100 %) и снижается поверхностное натяжение до значения, соответствующего ККМ примененного эмульгатора. На втором этапе под действием электролита происходят постепенная гидрофобизация адсорбционных слоев эмульгатора и утоньшение гидратных слоев,

* Поэтому так важна очистка воды, применяемой при эмульсионной полимеризации, от солей поливалентных металлов.

приводящие к снижению энергетического барьера и коалесценции (слипанию) частиц в первичных агрегатах (явная коагуляция и разделение системы на каучук и водную фазу — серум).

В зависимости от природы дестабилизирующего воздействия и условий процесса конечные продукты существенно различаются по морфологии. К процессам, не приводящим к полной коагуляции, можно отнести флокуляцию, при которой образуются микроскопические скопления прочно связанных между собой частиц, и агломерацию, приводящую к укрупнению латексных частиц в результате слияния двух или нескольких частиц в одну. При агломерации коллоидная структура латекса сохраняется, и он становится даже более устойчивым вследствие повышения адсорбционной насыщенности.

Интересным процессом, приводящим к превращению латекса в визуально однородный полужесткий гель, является *желатинирование*, наблюдаемое при одновременном и равномерном возникновении слабого дестабилизирующего воздействия во всем объеме латекса. Например, при введении в латекс дисперсии кремнефторида натрия происходит медленный его гидролиз:



При отсутствии перемешивания в латексе постепенно образуется пространственная сетка взаимодействующих частиц, которая самопроизвольно уплотняется с выпрессовкой водной фазы (синерезис). Желатинирование широко применяется при получении из латексов различных резиновых изделий.

При наиболее распространенной коагуляции электролитами в зависимости от природы электролита, порядка его введения и коллоидных свойств латекса каучук может выделяться в трех видах: крупных комков, рыхлых хлопьев различных размеров и некрупных зерен. Зернистая коагуляция наиболее удобна для организации непрерывных процессов выделения каучуков из латексов, при этом важно получать крошку определенных размеров, которая хорошо промывалась бы водой, транспортировалась в виде водной пульпы, и в то же время потери мельчайших частиц крошки были бы минимальными. Зернистая коагуляция происходит при введении электролита (чаще всего раствором NaCl) и подкислении латекса (чаще всего раствором H_2SO_4); на размеры частиц образующейся крошки влияют температура, создаваемое РН, порядок введения коагулирующих агентов, свойства латекса и другие факторы, поэтому оптимальные условия коагуляции выбирают в зависимости от типа латекса и аппаратного оформления процесса.

При выделении каучука в виде ленты (старый, но применяемый в ряде производств метод) получаемая крошка должна иметь размеры 1—3 мм и определенную когезию. На движущейся ленте лентоотливочной машины каучук отделяется от водной среды (серума), промывается водой, и по мере удаления водорастворимых продуктов (солей, кислот, остатков эмульгатора и т. д.)

крошка слипается в сплошную пористую, но достаточно прочную ленту, направляемую дальше на сушку и упаковку в виде рулонов.

При выделении каучука в виде крошки размеры частиц крупнее (5—30 мм), они не должны слипаться, что достигается более сильным подкислением и большей длительностью контакта с кислотой.

Обычно коагуляцию проводят в каскаде аппаратов коагуляции, при этом в первом аппарате латекс смешивается с раствором электролита, во втором и третьем — с раствором кислоты, разбавленным серумом *. При такой схеме удается довольно просто регулировать температуру в каждом аппарате и продолжительность пребывания в нем реагентов. Полученная пульпа на вибросите разделяется на влажную крошку, направляемую на промывку водой и последующую сушку, и серум, частично подаваемый в рецикл, а в основном в систему водоочистки.

Общим недостатком каскадной схемы коагуляции является большой расход электролита (до 350—400 кг на 1 т каучука), что сильно осложняет очистку сточных вод. Поэтому возможны различные другие варианты оформления узла коагуляции, например, смешение потоков не в аппаратах, а в специальных соплах, или коагуляция только кислотой и др.

Большой интерес представляет бессолевая коагуляция, когда дестабилизация латекса вызывается введением органических аминов, часто достаточно высокомолекулярных. Так, соли аминотетраметиллированных фенолов (коагулянт АМФ) позволяют выделять полимеры из латексов, стабилизированных различными анионоактивными ПАВ или их смесями. Применение этого коагулянта (в виде раствора концентрации 0,2—2,0 %) позволяет осуществлять коагуляцию при комнатной температуре, получать крошку необходимых размеров, не требует ее дальнейшей промывки. Еще удобнее использовать для коагуляции полимерные основания Манниха и другие полиамины. Эти вещества остаются в каучуке, и обладая свойствами антиоксидантов, позволяют отказаться от обычно вводимых в полимер противостарителей. Для коагуляции латексов бутадиев-стирольных каучуков оказались эффективными некоторые белковые вещества. Главным достоинством органических коагулирующих агентов является возможность полностью исключить применение электролитов, что существенно уменьшает количество химически загрязненных стоков.

Сушка выделенного в виде крошки каучука осуществляется либо в конвейерных воздушных сушилках, либо в шнековом агрегате, состоящем из экспеллера и экспандера (аналогично с процессом сушки каучуков растворной полимеризации). Сушка каучука в шнековых агрегатах имеет ряд технологических преимуществ,

* При коагуляции латексов, полученных с использованием в качестве эмульгаторов алкил- или арилсульфонатов, обычно кислоту не добавляют, поскольку эти ПАВ сохраняют активность и в кислых средах.

но не всегда обеспечивает необходимое качество каучуков (по содержанию летучих веществ). Кроме того, некоторые типы каучуков (например, бутадиен-нитрильные) при сушке в шнековых аппаратах склонны к структурированию. Это несколько ограничивает применимость этого прогрессивного оборудования для выделения каучуков эмульсионной полимеризации. Возможны различные варианты сочетания шнековых машин с аппаратами других типов, например, предварительный отжим воды от каучука осуществлять в экспеллере, а последующую сушку — в конвейерных сушилках.

Заключительные операции выпуска каучука в товарном виде (брикетами) аналогичны таковым при производстве растворных каучуков. Если каучук выделяется в виде ленты, ее после сушки сматывают в рулоны.

В последние годы серьезно изучаются возможности выпуска каучуков в новой товарной форме — в виде порошка (размер частиц не более 0,5 мм) или не слипающейся при хранении крошки (размер частиц не более 20 мм), способных легко транспортироваться пневмотранспортом и перерабатываться по принципиально иной технологии. В такой форме можно выпускать бутадиен-нитрильные, бутадиен-стирольные, натуральный каучуки, а также некоторые каучуки неэмульсионной полимеризации.

Для предотвращения слипания частиц порошкообразного каучука используют различные антиагломеранты — чаще всего твердые порошкообразные материалы, используемые в виде водных дисперсий. При выделении каучуков из латексов наиболее перспективен метод, заключающийся в обычной коагуляции с введением раствора или дисперсии антиагломеранта либо на стадии флокуляции латекса, либо после коагуляции и промывки крошки.

На стадии флокуляции вводят антиагломеранты, способные адсорбироваться поверхностью глобул с образованием после дестабилизации латекса достаточно прочной оболочки на поверхности частиц. Такими антиагломерантами являются поливиниловый спирт, полиакриламид, производные целлюлозы и другие водорастворимые полимеры, силикаты щелочных металлов, некоторые типы ПАВ. Удобно использовать латексы жесткоцепных полимеров, которые, коагулируя совместно с основным латексом каучука, покрывают крошку каучука твердыми полимерными частицами, что предотвращает ее слипание.

Обработка промойтой крошки может осуществляться порошкообразными антиагломерантами или их дисперсиями и эмульсиями. Наряду с такими известными антиагломерантами как композиции диоксида кремния с полиметилсилоксанами, хорошо зарекомендовали себя порошкообразные жесткоцепные полимеры, тальк, стеараты кальция и магния. При сушке обработанной таким образом крошки в кипящем слое расход антиагломеранта сравнительно невелик. Например, антиагломерант, представляющий собой водную дисперсию аморфного SiO_2 , содержащую полисилоксановую жидкость ПМС-200А и стабилизированную дрезинатом калия, при выделении бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков

позволяет получать крошку размером 3—5 мм. При дозировке антиагломеранта 2—3 % (по сухому веществу) крошка не слипается при хранении, и резины на основе таких каучуков практически идентичны резинам из каучуков, выделенных по обычной технологии.

Другим новым способом выделения каучука из латекса является распылительная сушка. В этом случае антиагломерант либо предварительно смешивают с латексом, либо подают непосредственно в сушильную камеру. Перед распылительной сушкой латексы желательно концентрировать, в них могут быть введены дисперсии ингредиентов резиновых смесей. При таком способе выделения получают порошкообразный каучук с регулируемым размером частиц.

После упаковки в мешки порошок или крошка не должны утрачивать сыпучесть даже при длительном хранении, поэтому склонность каучуков к агломерации (слеживаемость) является важнейшей характеристикой, определяющей целесообразность выделения каучука в виде порошка или крошки.

3.6. БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ (α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ) КАУЧУКИ

Статистические сополимеры бутадиена со стиролом или α -метилстиролом* являются одним из самых распространенных синтетических каучуков общего назначения.

При реакциях радикальной сополимеризации бутадиен более активен, чем стирол (константы сополимеризации: $r_{\text{бвт}} = 1,4$; $r_{\text{ст}} = 0,5$), поэтому сополимер всегда обогащен бутадиеновыми звеньями. α -Метилстирол при гомополимеризации образует только низкомолекулярные продукты, но в сополимеризации с бутадиеном участвует активно, хотя разница в константах сополимеризации еще больше ($r_{\text{бвт}} = 1,6$, $r_{\text{мст}} = 0,01$). В силу этого практически невозможно получить сополимеры с содержанием α -метилстирольных звеньев выше 50 %, а получаемые каучуки еще сильнее обогащены бутадиеновыми звеньями, чем бутадиен-стирольные:

Тип каучука	СКС-30	СКМС-30
Содержание бутадиена в смеси мономеров, %	70	68
Содержание бутадиеновых звеньев в каучуке, %	75—78	76—79

При радикальной полимеризации бутадиен может образовывать звенья всех типов, и из всех многочисленных факторов процесса только температура оказывает заметное влияние на микроструктуру каучука (рис. 112). При этом соотношение 1,2- и 1,4-звеньев практически остается постоянным, но меняется относительное содержание 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-структур. Кроме того, при снижении температуры полимеризации уменьшается вероятность переноса

* Бутадиен- α -метилстирольные каучуки выпускаются промышленностью СК только в Советском Союзе и Социалистической Республике Румынии и по свойствам и областям применения практически аналогичны бутадиен-стирольным.

цепи на полимер, поэтому каучуки характеризуются большей линейностью макромолекул и при более высокой молекулярной массе обладают лучшими технологическими свойствами. В силу этого технические характеристики получаемых резин существенно зависят от условий синтеза каучука (рис. 113). В настоящее время промышленность выпускает бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки, получаемые в основном при 5°C («холодные») и в меньшем количестве — при 50°C («горячие»).

3.6.1. Технология получения бутадиен-стирольных каучуков

Проведение низкотемпературных процессов полимеризации стало возможным только при внедрении окислительно-восстановительных систем инициирования. При использовании иницирующей системы гидропероксид — железотрилоновый комплекс — ронгалит увеличение дозировок каждого из компонентов приводит к ускорению полимеризации (рис. 114). При дозировках [на 100 ч. (масс.) мономеров] 0,2 ч. (масс.) гидропероксида изопропилбензола, 0,025 ч. (масс.) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,05 ч. (масс.) трилона Б, 0,1 ч. (масс.) ронгалита степень превращения мономеров 60 % достигается через 11—12 ч, после чего скорость полимеризации резко падает, и для достижения степени превращения 80 % необходимо 18—20 ч. При применении более активного гидропероксида изопропилциклогексилбензола удастся не только снизить дозировку компонентов системы [0,06; 0,015; 0,03 и 0,08 ч. (масс.) соответственно], но и достичь более высокой скорости полимеризации (до 6 %/ч) и ее постоянства до степени превращения примерно 90 %. При соответствующей корректировке состава такой иницирующей системы удастся повысить скорость полимеризации до 9 %/ч.

С целью повышения производительности полимеризационного оборудования и снижения затрат целесооб-

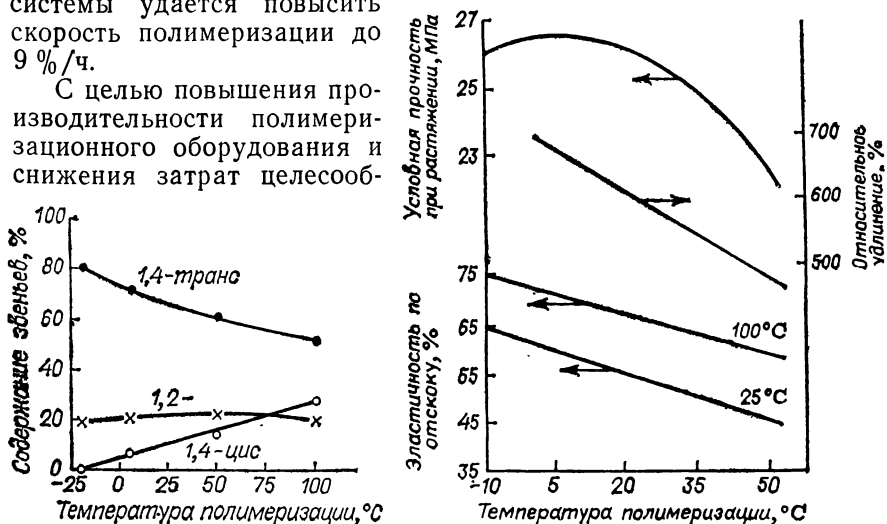


Рис. 112. Зависимость микроструктуры бутадиеновых звеньев от температуры полимеризации.
Рис. 113. Влияние температуры полимеризации на механические свойства бутадиен-стирольных каучуков.

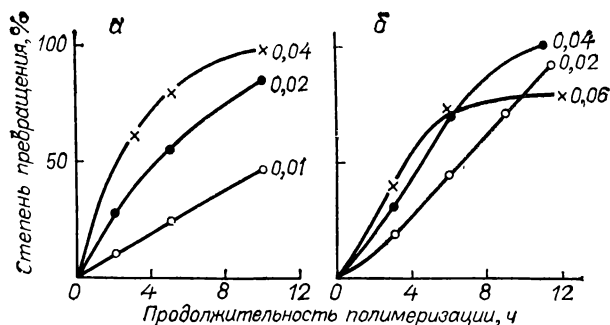


Рис. 114. Влияние дозировки [указана на кривых, ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров] на кинетику сополимеризации бутадиена со стиролом при 5 °С:

а — железотрилоновый комплекс; б — ронгалит.

разно проводить полимеризацию до более высоких степеней превращения (70 % вместо обычно достигаемых 60 %). Это стало возможным с применением гидропероксида изопропилциклогексилбензола, но потребовало некоторого изменения в дозировке других компонентов эмульсионной полимеризации. Поскольку при повышении степени превращения возрастает значение реакций переноса цепи на полимер, приводящих к разветвлению макромолекул, для сохранения технологических свойств каучуков оказалось необходимым осуществлять дробную подачу регулятора молекулярной массы (трет-додецилмеркаптана).

Обычно с повышением степени превращения увеличиваются вязкость и поверхностное натяжение латекса, что приводит к уменьшению его агрегативной устойчивости, особенно при механических воздействиях. При использовании смеси эмульгаторов парафинат калия + калиевое мыло диспропорционированной канифоли [1,1 + 4,1 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров] увеличение дозировки эмульгаторов в начале процесса [+0,4 ч. (масс.) мыла канифоли] приводит к незначительному улучшению свойств латекса. Дробная дозировка дополнительного количества эмульгатора [по 0,2 ч. (масс.)] при степенях превращения 35 и 60 % позволяет существенно снизить поверхностное натяжение (рис. 115), которое даже до степени превращения 80—85 % остается более низким, чем в случае полимеризации до конверсии 60 % при разовом введении эмульгатора. При этом заметно снижается вязкость латекса и возрастает его агрегативная устойчивость (рис. 116). Увеличению устойчивости латексов повышенной степени превращения в процессе отгонки мономеров способствуют также увеличение дозировки тринатрийфосфата [с 0,1 до 0,3 ч. (масс.)] и соотношения водная фаза : мономеры с 180 : 100 до (190 ÷ 200) : 100. Получаемые в таких условиях и при степени превращения 70 % каучуки по свойствам практически идентичны каучукам, синтезированным при введении всего эмульгатора в начале процесса до степени превращения 60 %.

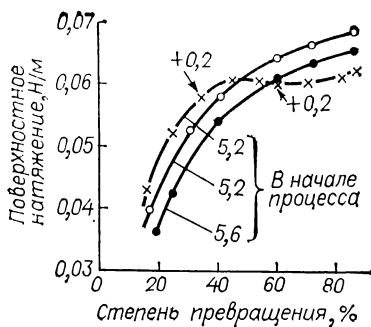


Рис. 115. Влияние способа введения эмульгатора на изменение поверхностного натяжения в зоне полимеризации [на кривых указано количество эмульгатора, ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров].

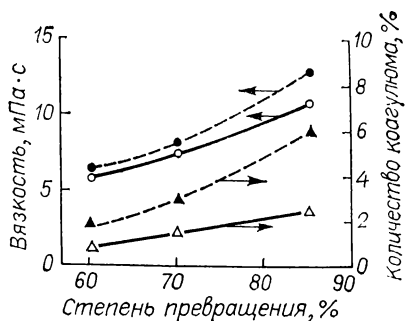


Рис. 116. Зависимость вязкости и агрегативной устойчивости латекса от степени превращения мономера при введении эмульгатора в начале процесса (— — —) и дробно (— — —).

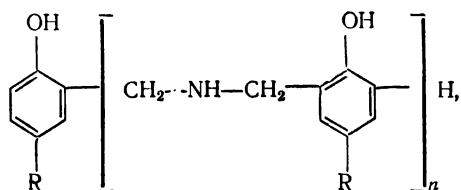
По окончании процесса полимеризации латекс заправляют стоппером, в качестве которого наиболее широко используют диметилдитиокарбамат натрия $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{SNa}$, вводимый в количестве 0,2 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) мономеров*. Диметилдитиокарбаматы являются ускорителями вулканизации, но вследствие хорошей растворимости в воде они в каучуке не остаются и не оказывают структурирующего действия в процессах его выделения и сушки. Более современным и перспективным в качестве стоппера является диэтилгидроксиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$, который при уменьшенной дозировке (0,05—0,07 мас. ч.) эффективно обрывает процесс полимеризации и не оказывает дестабилизирующего действия на латекс, что в 2—3 раза снижает образование коагулята на стадии дегазации.

Отгонка незаполимеризовавшихся мономеров проводится обычными методами, причем чаще используются прямоточные дегазационные колонны, а процессы противоточной отгонки разработаны и внедрены только на ряде производств.

Тип вводимого в латекс противостарителя зависит от назначения каучука и способа его выделения. Из окрашивающих противостарителей чаще всего используют нафтам-2, ДФФД, BLE (продукт конденсации дифениламина с ацетоном). Для всех маслонаполненных каучуков применяют слабоокрашивающий противостаритель ВС-1, получаемый конденсацией *n*-октилфенола и гексаметилентетрамина в среде минерального масла и отвечающий

* Во избежание коагуляции его вводят в виде 1—2 %-ного раствора; предпочтительнее применять диметилдитиокарбамат калия, оказывающий меньшее дестабилизирующее воздействие на латекс.

формуле:



где $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$; $n = 1 \div 9$.

Неокрашивающими противостарителями являются продукты фенольного типа: агидол-1, агидол-2, агидол-20 (продукт конденсации фенола со стиролом), агидол-42 (продукт конденсации 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с формальдегидом и метанолом) и др. Противостарители вводят в латекс в виде водных дисперсий, стабилизированных лейканолом или другим ПАВ, или растворенными в минеральном масле (при получении маслонаполненных каучуков).

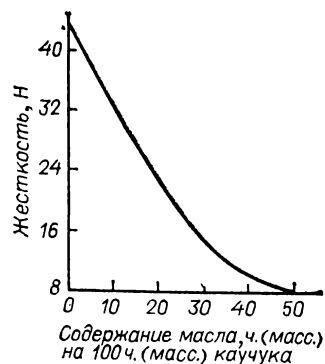
Коагуляцию бутадиен-стирольных каучуков проводят электролитами и кислотой, при этом каучуки горячей полимеризации выделяют в виде ленты, а холодной полимеризации — в виде крошки. При использовании в качестве эмульгатора некаля для коагуляции применяют растворы хлорида кальция и уксусной кислоты, в остальных случаях — растворы хлорида натрия и серной кислоты. Значительного сокращения расхода электролита достигают при использовании алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ вместо хлорида натрия. Процесс коагуляции проводят при 45—60 °С в одну стадию смешением латекса с серумом, содержащим около 0,25 % квасцов. Получаемые при этом каучуки содержат очень незначительные количества минеральных примесей и обладают высокими диэлектрическими показателями.

Для уменьшения расхода электролита целесообразно коагуляцию проводить в присутствии флокулирующих добавок, в частности водорастворимых полимеров. Совсем отказаться от использования электролита позволяет применение коагулянтов ВМС-100 или ВМС-100А, являющихся продуктами белкового типа и по эффективности действия в 200 раз превосходящих хлорид натрия. Коагуляция проводится по обычной схеме при 60—65 °С, водный раствор коагулянта смешивают с латексом, после чего подкисляют латекс раствором серной кислоты до $\text{pH} = 2 \div 3,5$. При этом образуется крупная пористая быстро высыхающая крошка. Расход коагулянта составляет всего 1—3 кг на 1 т каучука. Каучуки, полученные в присутствии канифольевых и парафинатных эмульгаторов и скоагулированные этими белковыми продуктами, по свойствам идентичны каучукам, скоагулированным обычным способом.

В процессах коагуляции и выделения каучуков в их состав могут быть введены наполнители: минеральные масла, технический углерод, лигнин, различные полимеры, оксиды металлов и др.

Введение в каучук масел снижает их себестоимость, улучшает технологические свойства, повышает эластические свойства резин

рис. 117. Зависимость жесткости маслonaполненного бутадиен-стирольного каучука от содержания масла.



и их стойкость к многократным деформациям. Из большого ассортимента минеральных масел наиболее пригодны для наполнения бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков масла с преимущественным содержанием ароматических углеводородов (чаще всего ПН-6). Масла с высоким содержанием парафиново-нафтеновых углеводородов плохо совмещаются с этими каучуками, что делает нецелесообразным их использование.

Пласто-эластические свойства каучука сильно зависят от количества введенного масла (рис. 117), однако выпускаемые промышленностью каучуки обычно содержат 15 или 27 % (масс.) масла. На основе комбинации таких каучуков друг с другом или с каучуками, не содержащими масла, можно получить резиновые смеси с любым содержанием этого пластификатора.

Обычно масло предварительно эмульгируют в воде в присутствии небольшого количества ПАВ и эмульсию вводят в латекс непосредственно перед коагуляцией по обычной схеме. Существует способ прямого введения подогретого до 80—100 °С (для снижения вязкости) масла в линию латекса, поступающего в первый аппарат каскада коагуляции. При интенсивном перемешивании латекса с маслом и коагулирующими агентами происходит флокуляция частиц, и далее коагуляция протекает обычным порядком. Маслonaполненные каучуки выделяют только в виде крошки.

Введение мелкодисперсных наполнителей в каучук на стадии латекса может осуществляться несколькими способами: 1) смешение флокулированного латекса или мокрого коагулюма с сухим порошкообразным наполнителем и сушка крошки; 2) смешение латекса с водной дисперсией наполнителя и последующие коагуляция и выделение каучука; 3) использование щелочных водных растворов наполнителя, который осаждается в виде мелкодисперсных частиц при коагуляции смеси раствора с латексом.

Первый способ находит ограниченное применение, так как требует использования сложного смесительного оборудования и имеет мало преимуществ по сравнению с введением тех же наполнителей при приготовлении резиновых смесей. Кроме того, при этом трудно оформить процесс по непрерывной схеме.

Предварительное диспергирование наполнителей в воде широко применяется для введения в каучук технического углерода. Применение ПАВ (диспергаторов), в частности мыл канифоли, позволяет получать устойчивую водную дисперсию технического углерода с концентрацией до 19 %. С точки зрения повышения производительности оборудования и улучшения эксплуатационных характеристик резин эффективнее готовить дисперсии технического углерода без введения ПАВ («бездиспергаторный»

метод), хотя концентрация наполнителя в таких дисперсиях ниже (до 8 %). При этом используют пароструйные эжекторы, струйно-вибрационные мельницы и другие типы аппаратов, позволяющих диспергировать технический углерод до мельчайших частиц. Смешением дисперсии с латексом перед коагуляцией получают наполненную латексную смесь, каучук из которой выделяют обычными приемами (в виде крошки).

Стабильность дисперсий технического углерода повышается при введении в них минеральных масел, применяемых обычно для наполнения бутадиен-стирольных каучуков. Грубую дисперсию технического углерода вместе с подогретым маслом и раствором ПАВ смешивают в интенсивном смесителе, после чего подают параллельно с латексом в первый аппарат каскада коагуляции. Для наполнения бутадиен-стирольных каучуков техническим углеродом (или одновременно и маслом) наиболее целесообразно применять высокодисперсные марки наполнителя типа ДГ-100, ПМ-105, которые плохо распределяются в каучуке при обычных методах смешения.

По такой же схеме могут быть введены в бутадиен-стирольный каучук другие наполнители, в том числе минеральные (активный аморфный кремнезем, оксид алюминия), полимерные (например, высокостирольная смола СКС-85) и др. Частицы аморфного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), получаемого осаждением из раствора силиката натрия кислыми реагентами (белая сажа), в отличие от технического углерода обладают гидрофильной поверхностью. Поэтому при коагуляции смеси латекса с дисперсией наполнителя значительная его часть не осаждается на каучуковой крошке и теряется с серумом. Для улучшения диспергируемости белой сажи в каучуке рекомендуют либо использовать ее совместно с маслом, либо гидрофобизировать поверхность частиц белой сажи, например, этерификацией поверхностных гидроксильных групп или связыванием их изоцианатсодержащими реагентами.

Жидкофазный метод получения аморфного кремнезема позволяет совместить процессы осаждения порошка $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с коагуляцией латекса. Например, смешивая бутадиен-стирольный латекс с суспензией осажденной кремниевой кислоты, имеющей $\text{pH} = 2 \div 4$, можно вызвать флокуляцию латекса, окончательная коагуляция которого осуществляется добавлением дополнительно количества серной кислоты.

Для наполнения кремнеземом может быть применен третий способ, так как водные растворы силиката натрия (жидкое стекло) имеют щелочную реакцию и не вызывают быстрой коагуляции латекса. Основной задачей в этом способе является достижение одновременной коагуляции латекса и осаждения кремнезема, что регулируется природой и концентрацией растворов коагулирующих агентов, порядком их введения, температурой и другими параметрами процесса.

Примерно такой же принцип лежит в основе наполнения каучука лигнином. Лигнин является отходом целлюлозно-бумажной

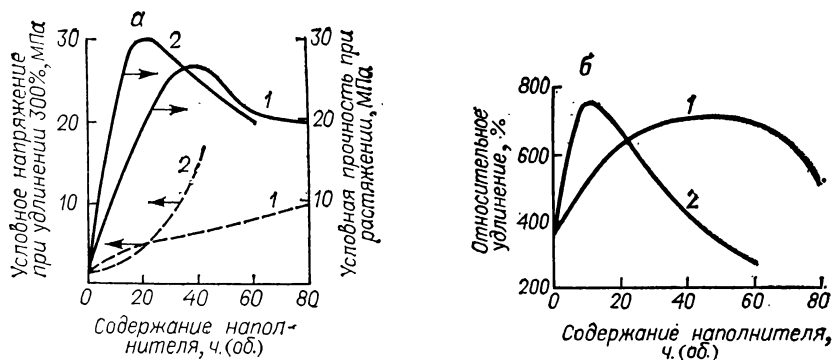


Рис. 118. Зависимости прочностных характеристик бутадиен-стирольных каучуков от содержания наполнителя:
1 — лигнин; 2 — технический углерод.

промышленности, получаемым в СССР в количестве более 5 млн. т/год и не имеющим пока широких областей применения. Лигнин представляет собой высокомолекулярный продукт (молекулярная масса 400—150 000), содержащий значительное число ароматических циклов и различных функциональных групп: метоксильных, гидроксильных, карбоксильных, карбонильных. В зависимости от способа переработки древесины и выделения лигнина различают щелочной сульфатный, гидролизный, сульфитный и другие типы лигнина. Особенностью является его способность растворяться в водных растворах щелочей и смешиваться с латексом в любых соотношениях. При коагуляции латекса в такой смеси происходит и осаждение лигнина*, который является модификатором многофункционального действия. В лигнинонаполненных резинах низкий модуль и высокая эластичность сочетаются с высокими значениями прочностных характеристик (рис. 118) и сопротивления термоокислительному старению. Степень наполнения лигнином может быть различна [от 3 до 60 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) каучука], но для бутадиен-стирольных каучуков обычно оптимальным его содержанием считают 30—40 ч. (масс.).

В принципе наполнение каучуков мелкодисперсным лигнином (лигнинной мукой с удельной поверхностью до 30 м²/г) возможно и при приготовлении резиновых смесей, однако при этом для достижения положительных эффектов необходима специальная активация этого материала или сочетание его с другими, более распространенными в резиновой промышленности наполнителями.

3.6.2. Типы и свойства бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков

Бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки являются каучуками общего назначения и в силу статистического характера

* При этом коагуляция идет с уменьшенным расходом электролита и получением быстро высыхающей крошки.

чередования звеньев не способны кристаллизоваться. Молекулярная масса каучуков регулируется в процессе полимеризации и лежит в пределах 150 000—400 000.

В отечественной промышленности бутадиен-стирольные каучуки обозначают СКС, а бутадиен- α -метилстирольные — СКМС. Стоящие после этих букв цифры (10, 30, 50) указывают содержание дополнительного мономера в исходной смеси мономеров. Следующие затем буквы обозначают особенности процесса получения каучука: А — каучук низкотемпературной полимеризации, Р — регулированный, К — канифольный эмульгатор, П — парафинатный эмульгатор, М — маслonaполненный (последующие цифры показывают содержание масла, %), С — наполненный техническим углеродом, ОА — наполненный оксидом алюминия, Н — содержащий неокрашивающий противостаритель, Д — диэлектрический.

В зависимости от содержания стирольных звеньев в сополимере существенно меняется комплекс свойств эластомера. Снижение гибкости макромолекул при увеличении концентрации громоздких фенильных групп отчетливо проявляется в быстром повышении плотности и температуры стеклования каучука (рис. 119). С ростом числа стирольных звеньев улучшаются прочностные характеристики эластомеров, но ухудшаются их эластичность и морозостойкость. В этой связи наибольшее распространение получили каучуки типа СКС-30 (СКМС-30), хотя в определенном количестве выпускаются сополимеры типов СКС-10, СКС-50 и даже СКС-85 (чаще называемый высокостирольной смолой).

Ненаполненные вулканизаты бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков обладают низкими физико-механическими показателями, поэтому их используют только в сочетании с усиливающими наполнителями. Резины характеризуются малой стойкостью к действию углеводородных сред (растворителей, масел, топлив), умеренной стойкостью к слабым кислотам и щелочам. Особенностью вулканизатов бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков является увеличение жесткости при длительном воздействии повышенных температур (тепловая хрупкость), что связано с преобладанием реакций структурирования при термоокислительном старении этих сополимеров.

Основная область применения бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков — шинная промышленность, кроме того, их широко используют в производстве различных резинотехнических изделий, обуви, изделий из резин, стойких к воздействию радиации. Каучуки, не содержащие

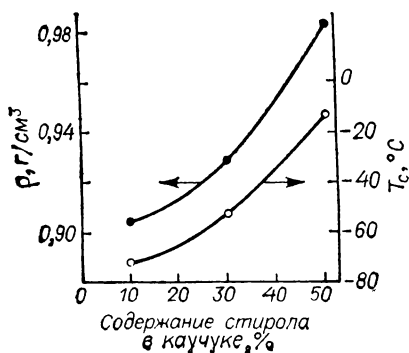


Рис. 119. Влияние состава бутадиен-стирольного каучука на некоторые его свойства.

Свойства основных типов бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков и их наполненных вулканизатов

Показатели	СКС-30АРК, СКМС-30 АРК	СКС-30 АРКМ-15, СКМС-30 АРКМ-15	СКС-30 АРКМ-27, СКМС-30 АРКМ-27	СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРКПН	СКМС-10К	СКМС-10П
Содержание, % (масс.):						
органических кислот	5,8—7,3	5,0—6,7	4,4—4,6	5,0—7,8	3,8—5,3	2,5—4,0
эмульгатора (не более)	0,15	0,15	0,15	0,30	0,32	0,30
антиоксиданта	1,0—1,4	0,15—0,35	1,15—1,75	1,0—2,0	—	2,3—3,0
Вязкость по Муни при 100 °С	46—57	37—54	46—58	48—58	—	—
Жесткость по Дефо, Н	—	—	—	—	15—22	20—27
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	27,4	24,5	21,5	27,0	19,0	22,5
Относительное удлинение при разрыве, %	550—750	550—750	550—750	550	500—750	450
Относительная остаточная деформация после сжатия, %, не более	20	28	20	22	25	26
Эластичность по отскоку, %, не менее	38	28	28	37	38	—

примесей, способных адсорбировать воду, (диэлектрические) применяют в кабельной промышленности. Свойства основных типов каучуков представлены в табл. 19.

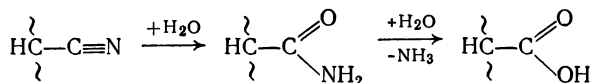
3.7. БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ *

Статистические сополимеры бутадиена и акрилонитрила известны с 1931 г., а промышленный синтез таких каучуков путем полимеризации в эмульсии был начат в Германии в 1937 г. Бутадиен-нитрильные каучуки являются одними из самых массовых каучуков специального назначения, и к настоящему времени почти 20 стран мира имеют производства этих каучуков.

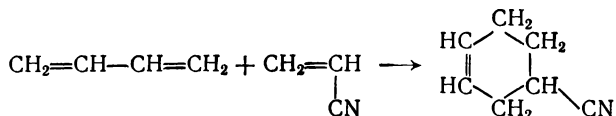
При сополимеризации бутадиена (M_1) с акрилонитрилом (M_2) по радикальному механизму константы сополимеризации незначительно зависят от температуры, составляя при 50°C $r_1 = 0,40$, $r_2 = 0,04$ и при 5°C $r_1 = 0,20$, $r_2 = 0,03$. Учитывая закономерности статистической сополимеризации (см. стр. 165), эта пара мономеров должна иметь азеотропный состав, соответствующий (при 50°C) около 40 % акрилонитрила в смеси мономеров. При более низких дозировках акрилонитрила сополимер всегда обогащен звеньями этого мономера, и интегральный состав сополимера существенно зависит от степени превращения (рис. 120).

В ряде случаев получают сшитые (структурированные) бутадиен-нитрильные каучуки, вводимые в небольшом количестве в каучуки обычного типа для улучшения их перерабатываемости. Для получения сшитых каучуков применяют третий мономер с двумя изолированными ненасыщенными группами, например, дивинилбензол.

При проведении эмульсионной сополимеризации акрилонитрил может вступать в различные побочные реакции. Гидролиз нитрильных групп, которому способствует увеличение соотношения водной и мономерной фаз, повышение температуры, кислотность или щелочность среды, приводят к образованию амидных и карбоксильных групп в цепи:



При взаимодействии акрилонитрила с бутадиеном по реакции диенового синтеза образуется 4-цианоциклогексен, придающий каучуку неприятный запах:



* Соплимеры бутадиена и акрилонитрила, получаемые на ионных каталитических системах, в этом разделе не рассматриваются.

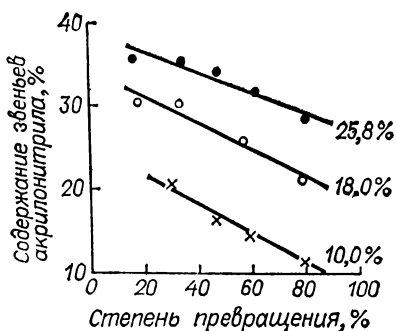
Рис. 120. Зависимости содержания звеньев акрилонитрила в сополимере от степени превращения при различных исходных концентрациях мономера в реакционной смеси.

При проведении сополимеризации условия процесса подбирают так, чтобы свести к минимуму эти побочные реакции.

3.7.1. Технология получения бутадиен-нитрильных каучуков

Промышленные процессы синтеза бутадиен-нитрильных каучуков проводят при 30 °С (высокотемпературные) или при 5 °С (низкотемпературные). Иницирование высокотемпературных процессов осуществляют персульфатом калия и для снижения температуры его эффективного распада в систему добавляют триэтанолламин (при соотношении 2 : 1). Низкотемпературные иницирующие системы, как правило, включают гидропероксид, железо-триоловый комплекс и ронгалит.

В качестве эмульгаторов при получении бутадиен-нитрильных каучуков используют главным образом биодеструктируемые продукты: алкилсульфонаты натрия, мыла диспропорционированной канифоли и синтетических жирных кислот (фракции C₁₀—C₁₆), а также различные комбинации этих ПАВ. При этом скорость полимеризации существенно зависит от природы применяемого эмульгатора (рис. 121). Заметно меняются и физико-химические свойства латексов (степень превращения 60 %):



	Диаметр частиц, нм	Адсорбционная насыщенность латекса, %
Алкилсульфонат натрия	43	46
Натриевое мыло канифоли	67	66
Их смесь (1 : 1 по массе)	53	52

Бутадиен-нитрильные латексы обладают меньшей агрегативной устойчивостью, чем бутадиен-стирольные, поэтому почти во всех случаях применяют стабилизатор эмульсии — лейканол, и соотношение водной и мономерной фаз достигает 200 : 100 и даже 275 : 100 для систем с высоким содержанием акрилонитрила.

Регулирование молекулярной массы осуществляют трет-додецилмеркаптаном или его смесью с диизопропилксантогендисульфидом (дипроксидом), и в зависимости от необходимой жесткости каучука меняется дозировка регуляторов и порядок их введения в систему (в виде раствора в акрилонитриле). Для более равномерного протекания процесса целесообразно ³/₄ регулятора подавать в начале процесса, а остальное при степени превращения 30—35 %; при низкотемпературных процессах — еще более дробно.

Сополимеризацию проводят по непрерывной схеме в батареях из 12 полимеризаторов. С увеличением содержания акрилонитрила в смеси мономеров скорость полимеризации возрастает

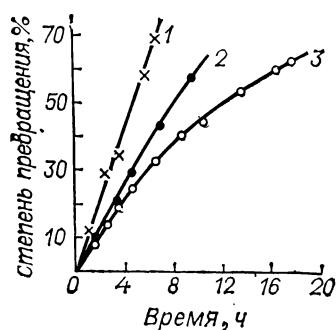


Рис. 121. Кинетические кривые сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом (74 : 26) при 5 °С с различными эмульгаторами:

1 — алкилсульфонат натрия; 2 — смесь алкилсульфоната натрия и натриевого мыла канифоли (1 : 1 по массе); 3 — натриевое мыло канифоли.

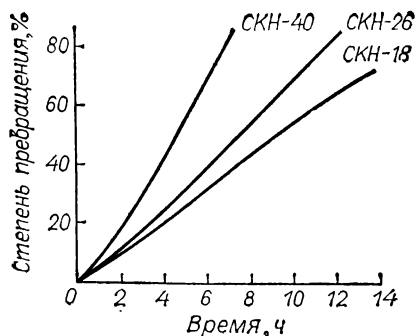


Рис. 122. Кинетические кривые сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом при 30 °С (эмульгатор — парафинат калия) при получении различных марок каучуков.

(рис. 122). При достижении степени превращения около 65 % полимеризацию прекращают введением раствора стоппера — гидрохинона (преимущественно для высокотемпературных процессов) или диметилдитиокарбамата натрия. Перед дегазацией в линию латекса вводят дисперсию противостарителя — нафтама-2 или не-темнеющего П-23 (2,4,6-три-*трет*-бутилфенола).

Отгонка незаполимеризовавшихся мономеров может проводиться несколькими методами: А) двухступенчатая прямоточная дегазация при разрежении; Б) предварительное удаление бутадиена в емкостях и дегазация в противоточных вакуумных колоннах; В) отгонка мономеров из крошки скоагулированного латекса; Г) предварительная дегазация под давлением, вакуумная дегазация в емкости и окончательная отгонка акрилонитрила в прямоточной колонне при разрежении. Ниже приведена сравнительная энергоемкость различных вариантов:

	А	Б	В	Г
Расход водяного пара	100	80 *	140	120—140
Расход промышленной воды	100	80	140	120
Расход электроэнергии	100	60	50—60	100

* Без учета пара, подаваемого на парозежекционную установку.

Для уменьшения количества образующегося при дегазации коагулюма процесс желательно вести при возможно более низких температурах (не выше 70 °С). Повышению стабильности латекса способствует также разбавление его водой перед подачей на отгонку мономеров.

В принципе процессы коагуляции латексов бутадиен-нитрильных каучуков подчиняются закономерностям быстрой коагуляции в присутствии электролитов, но имеют ряд особенностей, связанных с влиянием остающихся в каучуке соединений на свойства получаемых резин. Если в качестве эмульгаторов использованы

мыла канифоли и СЖК, то необходимо применяемый электролит (раствор NaCl) очищать от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , чтобы предотвратить образование нерастворимых солей. Кроме того, сами карбоновые кислоты нежелательны в бутадиен-нитрильном каучуке, поэтому после коагуляции латекса с добавлением кислоты проводят обработку пульпы щелочью, чтобы вновь омылить карбоновые кислоты и удалить их путем промывки. Процессы коагуляции латексов бутадиен-нитрильных каучуков характеризуются относительно большим расходом NaCl — до 12 т на 1 т каучука. С увеличением содержания звеньев акрилонитрила в каучуке уменьшается агрегативная устойчивость латексов и соответственно снижаются расходы хлорида натрия и промывных вод.

Для снижения расхода солей и воды коагуляцию проводят в присутствии специальных добавок. Это могут быть некоторые ПАВ с гидрофобной частью, содержащей нафталиновые, антраценовые и другие подобные структуры; в качестве такой добавки может выступать мыло канифоли (его вводят перед коагуляцией в латекс, не содержащий этого эмульгатора). Хорошие результаты дает применение дополнительных коагулирующих агентов — водорастворимых полимеров, таких, как полимеры и сополимеры акриловой (метакриловой) кислоты (например, АС-54) или маленового ангидрида (например, БП-40), полиамины, полиэтиленоксид и т. д. Так, применение полимерных коагулянтов БП-40 или АС-54 в количестве 0,5—1,5 кг на 1 т каучука позволяет снизить расход хлорида натрия до 0,5 т/т.

Применение современных методов обезвоживания и сушки каучуков в шнековых аппаратах применительно к бутадиен-нитрильным каучукам осложняется возможностью их структурирования при повышенных температурах, наиболее заметного для каучуков высокотемпературной полимеризации с большим содержанием звеньев акрилонитрила (рис. 123). Для сушки бутадиен-нитрильных каучуков применяют агрегат «Нева-4», включающий два последовательно расположенных экспеллера для механического обез-

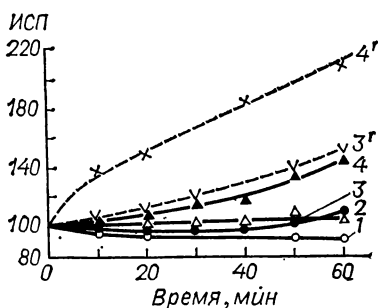


Рис. 123. Изменения индекса сохранения пластичности (ИСП) бутадиен-нитрильных каучуков в ходе прогрева при 130 °C (—) и 150 °C (---):

1 — СКН 26АС; 2 — СКН-26; 3, 3' — СКН-40АС; 4, 4' — СКН-40.

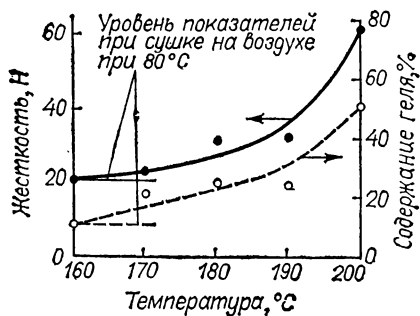


Рис. 124. Влияние температуры в головке экспандера на структурирование каучука СКН-40С при сушке.

воживания каучука до содержания воды 9—12 %, экспандер, вибросушилку, виброподъемник и брикетировочные прессы. Каучук проходит через экспандер в течение 2—3 мин, а в зоне максимальных температур находится всего несколько секунд, поэтому в значительной мере структурирование развиться не успевает. Тем не менее, повышение температуры головки экспандера выше 160 °С приводит к заметному изменению свойств каучука (рис. 124). Каучуки, обезвоженные в шнековом агрегате, содержат намного меньше солей и других водорастворимых примесей, чем каучуки, высушенные в конвейерных воздушных сушилках, а на физико-механические свойства эластомеров способ сушки практически не влияет.

На стадиях, предшествующих выделению бутадиен-нитрильных каучуков из латекса, возможно введение пластификатора (чаще всего диоктилфталата), способствующее получению более технологичных каучуков и ускорению процессов приготовления резиновых смесей. Для улучшения некоторых свойств резин (повышение стойкости к действию озона, топлив, масел и др.) бутадиен-нитрильные каучуки наполняют поливинилхлоридом (ПВХ), что также целесообразно осуществлять путем смешения латексов СКН и ПВХ перед коагуляцией. Соотношение полимеров в смеси может быть различным (от 20 до 60 % ПВХ), но чаще всего используют материалы, содержащие 30 % полимерного наполнителя. По мере увеличения содержания звеньев акрилонитрила в каучуке повышается его совместимость с ПВХ, поэтому наиболее рационально использовать в таких смесях каучуки типа СКН-40 (низкотемпературной полимеризации). Улучшение некоторых свойств бутадиен-нитрильных каучуков происходит и при наполнении их сополимером винилхлорида с винилацетатом, тоже вводимым в виде латекса.

Бутадиен-нитрильные сополимеры целесообразно выделять в виде неслипавшейся крошки, и именно на этих типах каучуков в полной мере проявляются достоинства переработки порошкообразных эластомеров.

3.7.2. Типы и свойства бутадиен-нитрильных каучуков

Свойства бутадиен-нитрильных каучуков зависят от их микроструктуры, молекулярно-массовых характеристик, состава сополимера и других факторов, которые определяют в основном условия синтеза. Бутадиеновые звенья в составе каучуков имеют преимущественно 1,4-*транс*-конфигурацию (70—75 %); содержание 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев мало зависит от температуры полимеризации (12—15 % и 13—15 % соответственно).

Молекулярная масса регулируется в процессе полимеризации, и в зависимости от дозировки регуляторов выпускают жесткие (жесткость по Дефо выше 12 Н), мягкие (7—12 Н) и очень мягкие (ниже 7 Н) каучуки. При снижении температуры полимеризации уменьшается разветвленность макромолекул и количество геля в каучуке, что приводит к улучшению технологических свойств.

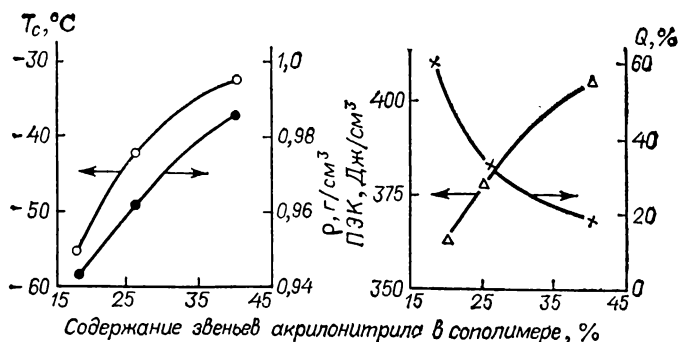


Рис. 125. Влияние состава бутадиен-нитрильных каучуков на их температуру стеклования T_c , плотность ρ , плотность энергии когезии ПЭК и набухаемость резин в смеси бензин-бензол за 24 ч Q .

Характерной особенностью резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков является высокая маслбензостойкость, обусловленная наличием большого числа полярных групп и высокой плотностью энергии когезии (рис. 125). Кроме того, чем больше звеньев акрилонитрила в эластомере, тем выше его теплостойкость, газо-

Таблица 20

Свойства бутадиен-нитрильных каучуков

Показатели	Мягкие		
	СКН-18М	СКН-26М	СКН-40М
Жесткость по Дефо, Н	7,4—11,3	7,4—11,3	7,4—11,7
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	22,6	26,5	28,4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	500	625	550
Относительное остаточное удлинение, %	10—20	15—28	15—30
Степень набухания в смеси изеооктан — толуол, %	47—57	26—34	10—16

Показатели	Жесткие			
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКН-40Т
Жесткость по Дефо, Н	17,2—21,1	17,2—21,1	17,2—21,1	21,1—27
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	24,5	27,5	29,4	29,4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	500	625	550	550
Относительное остаточное удлинение, %	10—20	15—28	15—30	15—30
Степень набухания в смеси изеооктан — толуол, %	47—57	26—34	10—16	10—16

непроницаемость, прочностные характеристики, но ниже эластичность и хуже морозостойкость. Каучуки подразделяются на группы: с очень высоким (42—53 %), высоким (35—41 %), средневисоким (31—34 %), средним (24—30 %) и низким (17—23 %) содержанием звеньев акрилонитрила.

В отечественной промышленности бутадиен-нитрильные каучуки обозначают буквами СКН с цифровыми индексами, указывающими содержание акрилонитрила (СКН-18, СКН-26, СКН-40). Следующие буквы обозначают: А — низкотемпературный, М — мягкий, С — алкилсульфонатный эмульгатор, К — канифольный эмульгатор, П — пищевой (со стабилизатором П-23), СШ — сшитый. В небольших количествах выпускают твердый (Т), для резин высокого давления (РВД), для новой техники (НТ), наполненные поливинилхлоридом (например, СКН-26-ПВХ-30).

Бутадиен-нитрильные каучуки хорошо совмещаются с другими полярными и неполярными полимерами (хлоропеновым, изопреновым, бутадиен-стирольным и другими каучуками). Благодаря высокой стойкости к топливам, маслам и тепловому старению резины из бутадиен-нитрильных каучуков широко применяют для изготовления широкого ассортимента резинотехнических изделий, работающих в контакте с углеводородными средами (рукава, уплотнители, печатные валы и т. д.). Важнейшие свойства основных типов бутадиен-нитрильных каучуков приведены в табл. 20.

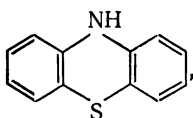
3.8. ХЛОРОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Первые хлоропеновые каучуки были получены в США в 1931 г. путем полимеризации в массе (дюпрен). Несколько позже производство аналогичных каучуков было организовано в СССР (севанит). Существенные недостатки этих каучуков (недостаточная стабильность при хранении, темный цвет, неприятный запах, низкие технические свойства) привели к замене их более совершенными каучуками эмульсионной полимеризации (наирит — в СССР, неопрен и другие в США, Японии и других странах).

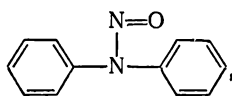
Хлоропрен хорошо полимеризуется по радикальному механизму, и в зависимости от условий проведения процесса образуются три типа полимеров. В присутствии регуляторов молекулярной массы получают α -полихлоропрен — линейный, растворимый, обладающий достаточно хорошими технологическими свойствами. При нерегулированной полимеризации образуется сильно разветвленный и частично сшитый, эластичный, но жесткий полимер (μ -полихлоропрен). При хранении, ректификации и полимеризации хлоропрена как побочный продукт может образовываться ω -полихлоропрен — сильно сшитый, твердый и непрозрачный полимер.

Образование ω -полимера крайне нежелательно, так как его частицы, отлагаясь на поверхности аппаратов, затрудняют теплообмен, могут забивать трубопроводы и переносить центры ω -полимеризации по всему объему. Для предотвращения образования ω -полимера в систему вводят специальные ингибиторы, подавляю-

щие или замедляющие этот процесс, но незначительно влияющие на общую скорость полимеризации. Применяемые для этих целей фентиазин или N-нитрозодифениламин



фентиазин



N-нитрозодифениламин

вводимые из расчета 0,1 % к массе мономера, не полностью подавляют ω -полимеризацию, поэтому аппараты необходимо периодически очищать.

3.8.1. Технология получения хлоропеновых каучуков

При полимеризации хлоропрена образуются звенья всех возможных типов, и их соотношение определяется температурой процесса:

Температура, °C	+40	—40
Содержание звеньев, %		
1,4-транс-	87,3	93,8
1,4-цис	10,1	5,0
1,2-	1,6	0,9
3,4-	1,0	0,3

С увеличением регулярности строения сильно возрастает кристаллизруемость полимера, поэтому для массовых хлоропеновых каучуков процесс полимеризации проводят при 40 °C. Некоторые типы наирита, применяемые для получения клеев, синтезируют низкотемпературной полимеризацией (6 °C). При получении хлоропеновых каучуков и латексов (периодически или по непрерывной схеме) процессы полимеризации часто доводят до степени превращения 95 % и даже выше, хотя при увеличении степени превращения получают полимеры с несколько худшими молекулярно-массовыми характеристиками и микроструктурой (рис. 126).

Для иницирования высокотемпературной полимеризации используют персульфат калия. С целью ускорения процесса при высоких степенях превращения в систему вводят вещества, активирующие распад персульфата или образующие с ним окислительно-восстановительные системы (аммиак, амины, сульфит натрия и др.). Для низкотемпературных процессов обычно применяют окислительно-восстановительную систему гидропероксид — гидрохинон — сульфит натрия.

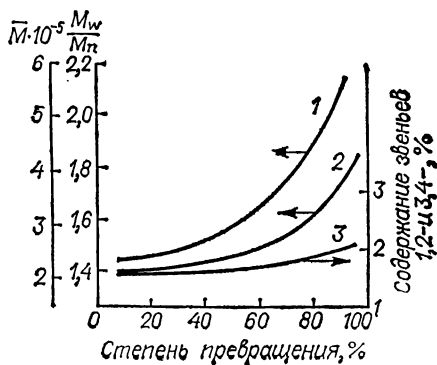
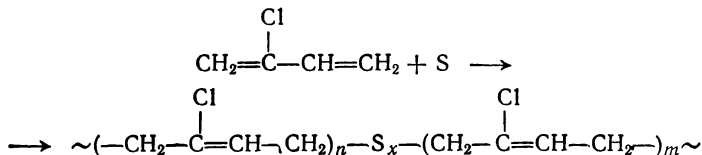


Рис. 126. Зависимости коэффициента полидисперсности (1), средней молекулярной массы (2) полихлоропрена и суммарного содержания звеньев 1,2- и 3,4- (3) от степени превращения.

В качестве эмульгаторов обычно используют смеси алкилсульфоната натрия и канифолевого мыла, причем последнее образуется непосредственно в полимеризаторах из растворенной в хлоропрене канифоли и содержащегося в водной фазе едкого натра. Высокая устойчивость латекса особенно важна для реализации непрерывных процессов, поэтому в рецептуру вводят дополнительный стабилизатор-диспергатор НФ-Б (аммониевые соли сульфированных углеводов).

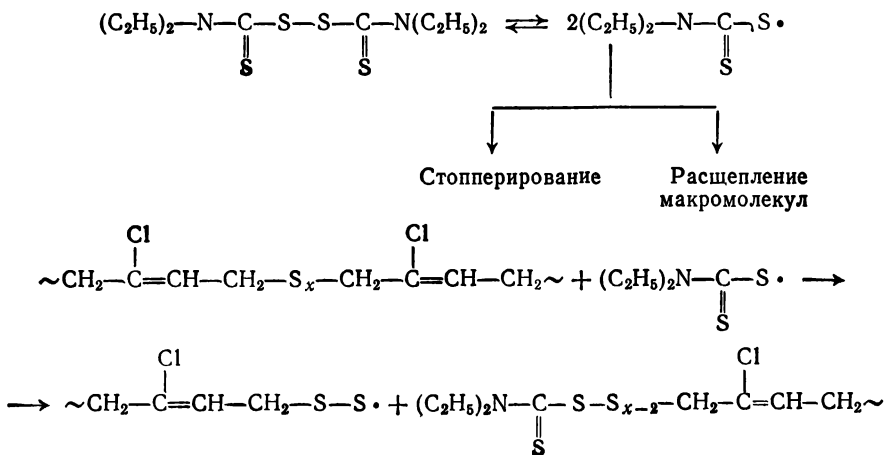
Для непрерывных процессов полимеризации хлоропрена характерна экстремальная зависимость вязкости латекса от степени превращения с максимумом при 45—55 %. Это может приводить к отложению коагуляма. Чтобы предотвратить это, целесообразно использовать более разбавленные системы (содержание хлоропрена в исходной эмульсии около 30 %) или вводить дополнительное количество эмульгатора в момент начала нарастания вязкости.

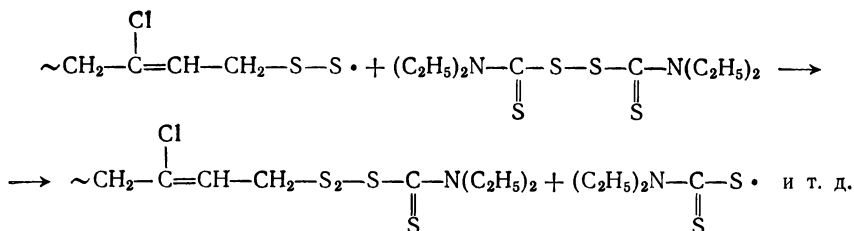
Молекулярную массу хлоропреновых каучуков регулируют несколькими способами. Серное регулирование основано на сополимеризации хлоропрена с серой с последующим расщеплением полисульфидных звеньев тетраэтилтиурамдисульфидом (ТЭТД):



где $x = 2 \div 6$; $n, m = 80 \div 100$.

ТЭТД вводится в латекс в виде эмульсии бензольного раствора по окончании полимеризации (одновременно он выступает в роли стоппера). При последующем дозревании латекса (до 20 ч при 30 °C) или механической пластикации выделенного каучука он реагирует по цепному механизму с полисульфидными связями в полимере:





Конечная молекулярная масса полихлоропрена определяется количеством введенной серы и достигнутой степенью превращения мономера (рис. 127). Для получения (при 40 °С) каучуков с хорошими технологическими свойствами обычно необходимо 0,7—0,8 % серы и 2,5—3,0 % ТЭТД (от массы хлоропрена). При более низкой температуре каучуки с такой же пластичностью можно получать при меньшей дозировке серы (например, 0,6 % при 30 °С). Каучуки серного регулирования получают по периодической схеме.

Регулирование молекулярной массы меркаптанами протекает по общей схеме, и чаще всего для этих целей используют *трет*-додецилмеркаптан (рис. 128). Каучуки меркаптанового регулирования не содержат полисульфидных связей, что обуславливает более высокую стабильность свойств полимеров, в том числе при тепловом старении. Однако физико-механические показатели резин на их основе несколько уступают таковым для каучуков серного регулирования.

Широкое распространение при синтезе хлоропреновых каучуков получило комбинированное регулирование — серой и меркаптаном одновременно. При концентрациях серы и *трет*-додецилмеркаптана по 0,4 % и более высокой дозировке любого из регуляторов растворимые полимеры образуются вплоть до самых высоких значений степени превращения. Если содержание меркаптана превышает содержание серы, то при степенях превращения выше 60 % наблюдается некоторое снижение молекулярной массы

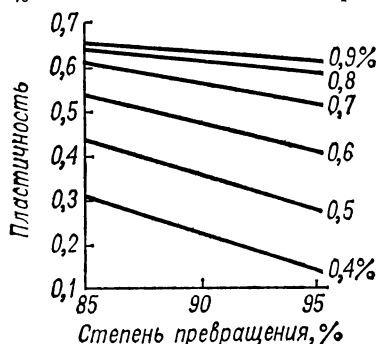


Рис. 127. Зависимость пластичности наирита от степени превращения хлоропрена при различном содержании серы.

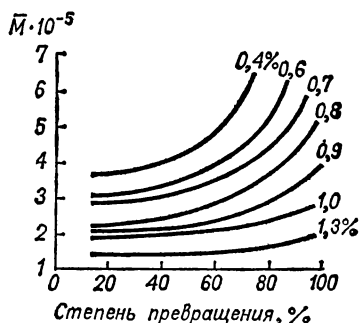


Рис. 128. Зависимость средней молекулярной массы наирита от степени превращения хлоропрена при различной начальной концентрации *трет*-додецилмеркаптана.

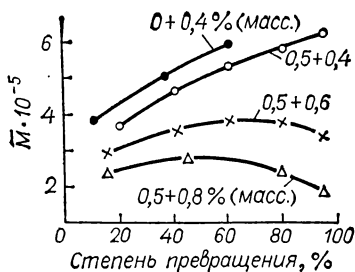
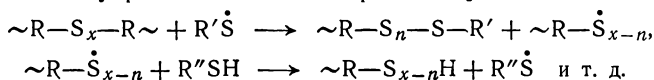


Рис. 129. Зависимости молекулярной массы полихлоропрена от степени превращения при различных дозировках регуляторов (указаны на кривых — сера + трет-додецилмеркаптан).

полихлоропрена (рис. 129). Это связано с тем, что при таких значениях степени превращения все реагенты находятся в составе латексных частиц, и в них протекают реакции тиол-полисульфидного обмена, приводящие к дополнительному расщеплению макромолекул:



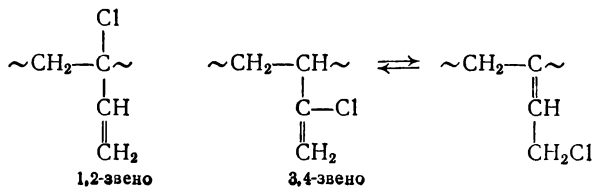
Такие же реакции имеют место при дозревании латекса, если меркаптан остается в системе до конца процесса полимеризации.

По завершении процесса полимеризации в латекс вводят эмульсию бензольного раствора противостарителя (нафтам-2 или П-23), который наряду с ТЭТД выполняет также функцию стоппера, и после дозревания подвергают дегазации. При получении каучуков меркаптанового регулирования конверсия составляет около 70 %, и отгонка незаполимеризовавшегося хлоропрена проводится обычными приемами (введение эмульсии пеногасителя, прямоточная дегазация, вакуум). При серном и комбинированном регулировании конверсия достигает 95 % и выше, и для удаления остаточного хлоропрена и бензола достаточно отдувки их инертным газом с конденсацией паров при низкой температуре.

Плаستيрующиеся при переработке каучуки серного и комбинированного регулирования на стадии выделения и сушки имеют довольно низкую пластичность, что позволяет осуществлять обычную зернистую коагуляцию электролитами (NaCl , CaCl_2 , HCl) с формованием коагулюма в виде ленты. Для наирита меркаптанового регулирования, имеющего высокую пластичность уже при выделении, такой способ коагуляции неприемлем, и каучук выделяют вымораживанием из предварительно подкисленного латекса (хотя производительность этого метода существенно ниже).

3.8.2. Типы и свойства хлоропrenoвых каучуков

В макромолекулах полихлоропрена наряду с основным типом звеньев (1,4-транс и 1,4-цис) содержатся в небольшом количестве звенья в положениях 1,2- и 3,4-, причем последние способны при нормальных условиях изомеризоваться:



Атомы хлора у третичного углерода (в 1,2-звеньях) и в аллильном положении (в 3,4-звеньях после перегруппировки) обладают повышенной реакционной способностью, что используется для вулканизации хлоропреновых каучуков оксидами двухвалентных металлов. Однако наличие этих активных группировок приводит к снижению стабильности полихлоропрена при хранении и вызывает преждевременную вулканизацию резиновых смесей.

Выпускаемые в СССР под общим названием наирит хлоропреновые каучуки отличаются способом регулирования молекулярной массы (СР — серное, КР — комбинированное, П — меркаптановое) и температурой полимеризации, которая является основным фактором, определяющим склонность полихлоропрена к кристаллизации. По этому признаку наириты разделяют на каучуки с повышенной кристаллизруемостью (НТ — для серного, НП и НС — для меркаптанового регулирования), применяемые для получения быстросхватывающихся и стабильных клеев для обувной промышленности и машиностроения, и каучуки с пониженной склонностью к кристаллизации (СРНК, КРНК, ПНК), используемые в изделиях с повышенной эластичностью и износостойкостью.

Все специфические свойства наирита обусловлены наличием в составе его макромолекул значительного количества хлора [около 40 % (масс.)]. Вулканизаты хлоропренового каучука несколько уступают вулканизатам бутадиен-нитрильных сополимеров по маслостойкости, но превосходят их по стойкости к действию спиртов, нитросоединений. Хлоропреновые каучуки устойчивы к действию многих агрессивных сред (щелочи, кислоты, растворы неорганических солей, газообразные хлор и хлороводород и др.).

Таблица 21

Свойства вулканизатов некоторых типов наирита

Показатели	Ненаполненные вулканизаты		Наполненные вулканизаты [40 ч. (масс.)] ПМ-15	
	наирит СР	наирит П	наирит СР	наирит П
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	1,0—1,5	1,9—2,3	—	16,5—17,2
Условная прочность при растяжении, МПа	24—28	21—23	15—17	19,5—22
Относительное удлинение при разрыве, %	880—1100	780—900	450—550	450—550
Относительное остаточное удлинение, %	10—20	10—15	10—20	10—15
Сопротивление раздиру, кН/м	30—45	25—35	55—70	55—65
Эластичность по отскоку, %	40—42	40—42	32—35	38—40
Твердость по ТМ-2	45—50	37—42	63—70	60—65
Температура хрупкости, °С	—37	—37÷—39	—37÷—39	—37÷—39
Степень набухания в смеси бензин : бензол (3 : 1), 24 ч, %	70—80	70—75	49—52	40—44
Коэффициент старения по прочности при растяжении (24 ч при 100 °С)	0,80	0,85—0,92	0,90	0,90—0,94

По стойкости к атмосферным воздействиям (в том числе и к действию озона) полихлоропрен превосходит почти все остальные эластомеры, обладает большой огнестойкостью, но сравнительно низкой морозостойкостью.

Кристаллизуемость хлоропrenoвых каучуков делает достаточно высокими физико-механические показатели ненаполненных вулканизатов (табл. 21), но несколько осложняет процессы его переработки. Одним из путей снижения степени кристалличности каучуков, получаемых при низких температурах, является сополимеризация хлоропрена с другими полярными мономерами (2,3-дихлорбутадиеном, акрилонитрилом, метилметакрилатом и пр.).

Наиболее широкое применение хлоропrenoвые каучуки находят при изготовлении резинотехнических изделий (рукава, транспортерные ленты, приводные ремни и т. д.), для обкладки кабелей и проводов, изготовления прорезиненных тканей. Наирит является самым массовым каучуком специального назначения, но возможно его использование и в шинной промышленности, например, для изготовления боковин покрышек, в составе протекторных резин и др. Полихлоропрен хорошо совмещается и совулканизуется с другими ненасыщенными каучуками, что расширяет возможности его использования.

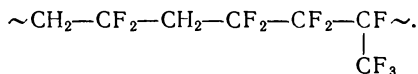
3.9. ФТОРКАУЧУКИ

Развитие техники потребовало разработки эластичных материалов, работоспособных при температурах 250—300 °C и выше и обладающих стойкостью к действию различных агрессивных сред. Один из путей создания таких эластомеров — замена атомов водорода в карбоцепных полимерах на фтор. Энергия связи C—F (≈ 500 кДж/моль) существенно выше энергий связей C—H и C—C; кроме того, радиус атома фтора немного меньше половины длины связи C—C, поэтому возможно получение перфторированных полимеров, в которых углеродная цепь плотно окружена атомами фтора. Это приводит к повышению энергии связи C—C с 336 в углеводородах до 377 кДж/моль в политетрафторэтилене и делает полимерную цепь стойкой к действию различных реагентов (политетрафторэтилен может работать при 300 °C в присутствии кислорода).

Фторированные аналоги этилен-пропиленового каучука — сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом являются малоэластичными, поскольку потенциальный барьер вращения вокруг связи C—C в перфторированных соединениях существенно выше, чем в углеводородной цепи. Более гибкой является связь $\text{CH}_2\text{—CF}_2$, и винилиденфторид служит основным мономером при синтезе фторкаучуков.

В настоящее время производится большой ассортимент фторуглеродных эластомеров (более 60 торговых марок), но 85 % из них составляют сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом, выпускаемые в СССР под названием СКФ-26 (вайтон, флюо-

орель в США и др.). Для подавления кристаллизации необходимо, чтобы содержание звеньев гексафторпропилена в сополимере составляло не менее 15 %, и в каучуке СКФ-26 на их долю приходится примерно $\frac{1}{3}$. Гексафторпропилен не способен к гомополимеризации, поэтому его звенья распределены в цепи по одному, и строение сополимера (по данным ЯМР-спектроскопии) отвечает формуле:



Другим распространенным типом фторкаучуков являются сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом, известные в СССР как СКФ-32 (кель-Ф в США и др.). Соотношение звеньев $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ и $-\text{CF}_2-\text{CClF}-$ в сополимере может меняться от 50 : 50 до 30 : 70. Более высокой морозостойкостью обладает каучук СКФ-260, являющийся сополимером винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$. Полностью фторированным каучуком является сополимер этого эфира с тетрафторэтиленом, называемый СКФ-460 (калрез в США). Многие фторэластомеры получают сополимеризацией трех (например, винилиденфторид — тетрафторэтилен — гексафторпропилен) или даже четырех мономеров; небольшая добавка четвертого мономера позволяет ввести в цепи активные группировки, используемые для вулканизации каучука.

Эмульсионная полимеризация в случае синтеза фторкаучуков характеризуется общими закономерностями этого способа полимеризации. Процессы проводятся при температурах 80—125 °С и давлениях 2—10 МПа, при этом в качестве инициатора применяют обычно персульфат аммония, но можно использовать органические пероксиды и окислительно-восстановительные системы иницирования (если сополимеризация осуществляется при низких температурах). Введение эмульгаторов не обязательно, но в ряде случаев применяют анионоактивные ПАВ, не содержащие подвижных атомов водорода (чтобы избежать реакций переноса цепи), например, аммониевые соли перфторированных кислот.

Молекулярную массу фторкаучуков регулируют соотношением подаваемых мономеров и инициатора или применением специальных переносчиков цепи, таких, как хлороформ, фреоны и т. д. Для синтеза низкомолекулярных каучуков, предназначенных для получения герметиков, используют активные переносчики цепи, например дибромфторалканы, или при иницировании применяют пероксиды с функциональными группами, остающимися на концах макромолекул.

Высокие степени превращения мономеров и низкие температуры их кипения упрощают стадию дегазации. Полимеры выделяют из латекса либо вымораживанием, либо коагуляцией электролитами и высушивают обычными приемами. Удобны для переработки фторкаучуки в виде гранул или мелких таблеток, обладающих хорошей сыпучестью.

Уникальные свойства фторкаучуков связаны с наличием в них атомов фтора (65—70 %), что приводит не только к высокой стойкости к действию температур и агрессивных сред, но и значительным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям, в том числе с образованием водородных связей. Плотность энергии когезии фторэластомеров лежит на уровне 400 Дж/см³.

Фторкаучуки даже при высокой молекулярной массе (СКФ-26 — около 250 000, СКФ-32 — более 1 000 000) вследствие линейности макромолекул способны растворяться в сложных эфирах и кетонах. Благодаря особенностям строения вязкость по Муни фторкаучуков довольно высока, и при переработке они не пластицируются, но удовлетворительно вальцуются и смешиваются с ингредиентами резиновых смесей.

Для фторкаучуков характерна глобулярная структура с интенсивным межмолекулярным взаимодействием, вследствие чего при температурах переработки ниже 100 °С глобулы сохраняются и их разрушение происходит только в процессе высокотемпературной вулканизации.

Фторкаучуки — насыщенные полимеры, и для их вулканизации используют либо обычные приемы (пероксидная или радиационная вулканизация), либо методы, основанные на особенностях химического строения макромолекул (вулканизация бисфенолами или диаминами). Почти во всех случаях образование сетчатой структуры связано с реакциями по подвижным водородным атомам метиленовых групп. Наибольшее распространение в настоящее время получила вулканизация бисфенолами, позволяющая получать резины с исключительно высокими герметизирующими свойствами в широком интервале температур. Для пероксидных и радиационных вулканизатов фторкаучуков характерны повышенные кислото- и паростойкость.

Резины из каучука СКФ-32 длительно сохраняют эластические свойства при 200 °С и кратковременно (до 100 ч) при 250 °С, резины на основе СКФ-26 и СКФ-260 работоспособны при 250 °С более 2000 ч и 100—200 ч при 300 °С. Неудовлетворительная морозостойкость резин связана с высокими температурами стеклования фторкаучуков: —18 °С для СКФ-32, —22 °С для СКФ-26 и —38 °С для СКФ-260, но даже при утрате эластичности вулканизаты не растрескиваются при температурах до —60 °С.

Высокая полярность и сильные межмолекулярные взаимодействия делают резины из фторкаучуков стойкими к маслам и топливам, в том числе при высоких температурах. О стабильности резин из фторкаучуков в агрессивных средах можно судить по их степени набухания при 20 °С в течение 7—10 сут:

Среда	40 %-ный NaOH	37 %-ная HCl	95 %-ная H ₂ SO ₄	98 %-ная HNO ₃
Степень набухания, %	0,3	0,6	0,8	15—17

Вулканизаты фторкаучуков характеризуются отличной светостойкостью, они практически негорючи и прекращают го-

Свойства резин на основе каучуков СКФ-32 и СКФ-26

Показатели	СКФ-32		СКФ-26	
	пероксидная вулканиза- ция	аминная вулканиза- ция	пероксидная вулканиза- ция	аминная вулканиза- ция
Условная прочность при рас- тяжении, МПа	26—30	27—35	16—20	14—19
Относительное удлинение при разрыве, %	250—300	110—160	400—450	120—160
Относительное остаточное уд- линение, %	2—10	2—5	10—15	2—5
Сопротивление раздиру, кН/м	80—100	40—60	40—60	25—30
Твердость по ТМ-2	70—75	70—80	65—75	70—80
Эластичность по отскоку, %	6—8	5—8	6—10	5—8

рение при удалении из пламени. Недостатками резин из фторкаучуков являются малая стойкость к воздействию низкомолекулярных спиртов *, кетонов, сложных эфиров, большинства тормозных жидкостей, аммиака и других веществ, а также сравнительно низкая эластичность. Основные свойства резин из фторкаучуков, полученных с различными вулканизирующими агентами, приведены в таблице 22.

Наиболее широко резины из фторкаучуков применяются в автомобильной и авиационной промышленности для изготовления уплотнительных деталей в двигателях, тормозных манжет, сальников и других изделий. Из фторкаучуков изготавливают также трубопроводы, прокладки, изоляцию проводов, герметики, растворы для пропитки тканей. Несмотря на высокую стоимость фторкаучуков, их применение из года в год возрастает.

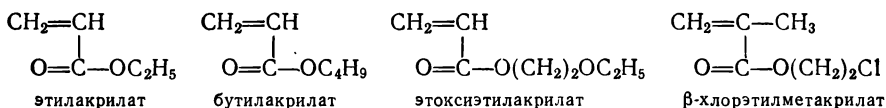
3.10. АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Акрилатные каучуки представляют собой сополимеры эфиров акриловой (или метакриловой) кислоты с акрилонитрилом и другими полярными мономерами, используемыми для введения в макромолекулы групп, активных в реакциях вулканизации. Высокая полярность цепи и отсутствие ненасыщенных связей делают эти каучуки весьма стойкими к действию топлив, масел, нагревания, окислителей и т. д.

С увеличением длины алкильной группы в составе эфира снижается плотность энергии когезии сополимера, что проявляется в ухудшении маслбензостойкости резин и увеличении их морозостойкости. Поэтому в качестве основных мономеров наибольший

* Перспектива использования метилового и этилового спиртов в качестве добавки к бензину (10—20 %) требует разработки новых типов фторкаучуков для автомобилестроения, стойких в этой среде.

интерес представляют акрилаты спиртов C_2-C_8 , в частности, этилакрилат и бутилакрилат. При наличии в боковой группе атомов кислорода (например, в этоксиэтилакрилате) повышается маслобензостойкость сополимеров без ухудшения морозостойкости. Для введения активных групп чаще всего применяют метакрилаты спиртов, содержащих атомы хлора или эпоксидные группы. Наиболее распространены при получении акрилатных каучуков следующие сложные эфиры:



В СССР выпускают акрилатные каучуки нескольких типов, состав которых и некоторые свойства представлены ниже:

Состав, %	БАК-12	БАКХ-7	ЭАКХ
этилакрилат	—	—	63
бутилакрилат	88	83—84	—
этоксиэтилакрилат	—	—	32
акрилонитрил	12	9—12	—
β -хлорэтилметакрилат	—	5—7	5
Температура стеклования, °С	—35	—32	—320
Степень набухания вулканизатов в смеси бензин — бензол (3 : 1), %	55—80	50—70	29—3

Константы сополимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом близки к единице, поэтому имеет место статистическое чередование звеньев в цепи, и состав сополимера не зависит от степени превращения мономеров. Хлорсодержащий мономер более активен, и при получении БАКХ-7 среднее его содержание в полимерных цепях существенно снижается с возрастанием степени превращения (рис. 130). Такое неравномерное распределение активных точек в сополимере приводит к формированию нерегулярных сетчатых структур при вулканизации каучука.

При эмульсионной полимеризации акрилатных мономеров возможна побочная реакция гидролиза сложноэфирных групп, и для ее предотвращения необходимо поддерживать постоянное значение pH водной фазы, что достигается введением тетрабората натрия в качестве буфера.

Акрилатные каучуки получают сополимеризацией в эмульсии при температурах от 5 до 90 °С. Высокотемпературные процессы инициируют персульфатом калия или аммония, распадающимися на свободные радикалы в водной среде. Растворимость акрилатов в воде существенно выше, чем углеводо-

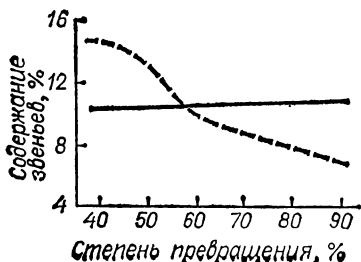


Рис. 130. Зависимость содержания звеньев акрилонитрила (—) и β -хлорэтилметакрилата (---) в составе каучука БАКХ-7 от степени превращения мономеров.

родных мономеров (например, растворимость этилакрилата 1,5 %), поэтому возможно зарождение полимерных цепей в молекулярном растворе, что неизбежно меняет механизм образования и роста латексных частиц. Низкотемпературная полимеризация проводится под действием окислительно-восстановительных систем.

В качестве эмульгаторов используют алкилсульфонат натрия или мыла карбоновых кислот, но поскольку часто целесообразно проводить процесс в нейтральной или даже слабокислой среде, алкилсульфонат предпочтительнее. При необходимости получения каучуков с низкой вязкостью вводят *трет*-додецилмеркаптан.

Сополимеризация осуществляется в аппаратах периодического действия, и процесс протекает с большой скоростью: уже через 20—30 мин степень превращения достигает 75—80 %, а через 2—3 ч процесс затухает вследствие практически полного исчерпания мономеров (степень превращения около 98 %). Технические свойства каучуков почти не зависят от степени превращения, и для облегчения дегазации латекса целесообразно проводить процесс до таких высоких степеней превращения. Высокая стойкость акрилатных каучуков к действию высоких температур позволяет после коагуляции и промывки полимера высушивать его любым известным способом.

Акрилатные каучуки обладают удовлетворительными технологическими свойствами; для получения высокопрочных резин необходимо введение усиливающих наполнителей. Вулканизацию каучука БАК-12 проводят алкилфенолоформальдегидными смолами в сочетании с хлоридом железа (III), хлорсодержащие сополимеры — мылами жирных кислот в сочетании с серой.

Главным достоинством резин на основе акрилатных каучуков является стойкость к действию серусодержащих масел, в том числе при высоких температурах, что обусловило их широкое применение в автомобилестроении. Высокая стойкость к действию кислорода и ультрафиолетовых лучей позволяет применять акрилатные каучуки для изготовления различных покрытий, в том числе защитных оболочек кабелей. По теплостойкости вулканизаты акрилатных каучуков уступают только фторэластомерам и полисилоксанам. Акрилатные каучуки образуют прочную адгезионную связь с другими полимерами, стеклом, сталью, алюминием и др.

Недостатками акрилатных каучуков являются малая эластичность при обычных температурах, низкая морозостойкость и невысокая стойкость к горячей воде и пару. Основные свойства наполненных вулканизатов акрилатных каучуков приведены ниже.

	БАК-12	БАКХ-7	ЭАКХ
Условная прочность при растяжении, МПа	10—12	10—12	10—12
Относительное удлинение при разрыве, %	300—400	400—500	300—400
Относительное остаточное удлинение, %	20—25	50	25—35
Твердость по ТМ-2	50—60	55—65	55—65
Эластичность по отскоку, %	6	5	7
Соппротивление раздиру, кН/м	25—32	30—35	40—47

3.11. ТОВАРНЫЕ ЛАТЕКСЫ

В общем объеме производимых в нашей стране каучуков товарные латексы занимают очень небольшое место ($\approx 5\%$). Однако производство некоторых типов латексов развивается ускоренными темпами. Так, в 1975—1980 гг. выпуск нитрильных и бутадиен-пиридиновых латексов увеличился в 2 раза, метилметакрилатных — в 5,4 раза.

Производство большинства латексов базируется на эмульсионной полимеризации соответствующих мономеров (синтетические латексы), хотя известные и в последние годы развиваются способы получения латексов на основе каучуков неэмульсионной полимеризации (искусственные латексы).

Интерес к товарным латексам обусловлен легкостью их переработки с низкими энергетическими затратами, экологической предпочтительностью по сравнению с растворами полимеров. От растворов каучуков латексы отличаются более низкой вязкостью при одинаковом содержании полимера, что облегчает их транспортировку и использование. С повышением концентрации латекса вязкость его значительно возрастает.

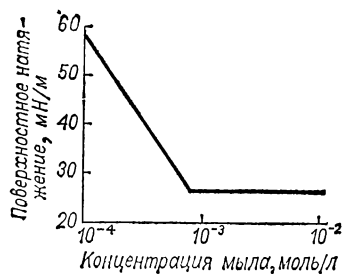
Латексы часто используют там, где невозможно непосредственное применение каучука, например, при пропитке тканей и волокон, в производстве пенорезины, при изготовлении воднодисперсионных красок, различных мажущих изделий и т. д. Для целей практического использования наиболее важными характеристиками латекса как коллоидной системы являются вязкость и устойчивость. Эти показатели латекса зависят от размеров полимерных частиц, их распределения по размерам, рН латекса, его поверхностного натяжения, содержания электролитов.

Эмульсионные и искусственные латексы различаются размерами полимерных частиц: размер частиц синтетических латексов изменяется от 30 до 300 нм, искусственных — достигает 500 нм, натурального — 1000 нм и более. Размер частиц полимера оказывает существенное влияние на вязкость латекса, его пропитывающую способность, характер пленкообразования. При прочих равных условиях уменьшение размера частиц приводит к повышению вязкости латекса и его стабильности.

Получение латекса с частицами требуемого размера достигается как путем изменения условий полимеризации, так и агломерацией полимерных частиц в готовых латексах. Агломерация происходит при частичной дестабилизации частиц полимера, приводящей к слиянию отдельных частиц (до 30) в одну. Поскольку при этом уменьшается суммарная поверхность раздела фаз, возрастает адсорбционная насыщенность латекса и его устойчивость. Независимо от размера частицы полимера в латексе имеют сферическую форму, и лишь очень крупные частицы вытянутую.

рН среды по-разному влияет на размеры образующихся частиц. Например, при использовании некаля и водонерастворимого инициатора с увеличением щелочности среды возрастают размеры

Рис. 131. Зависимость поверхностного натяжения латекса от содержания эмульгатора.



мицелл эмульгатора и снижается их число, поэтому возрастают размеры частиц. Если применяется водорастворимый инициатор, с увеличением щелочности среды ускоряется распад его молекул, что влечет за собой рост числа мицелл и соответственно уменьшение размеров частиц.

Большинство товарных латексов имеют рН от 8,5 до 12,5, лишь карбоксилатные латексы являются кислыми ($\text{pH} = 3 \div 6$). Обычно рН латекса сохраняется на постоянном уровне длительное время, поскольку в системы вводят специальные буферные добавки. Но для некоторых латексов может наблюдаться снижение рН, что обычно является следствием изменения химического строения полимера. К числу таких нежелательных процессов может относиться дегидрохлорирование полимера (для бутадиен-винилиденхлоридных латексов), омыление сложноэфирных (акрилатные латексы) или нитрильных (бутадиен-нитрильные латексы) групп.

Латексы в большинстве случаев являются адсорбционно-ненасыщенными, и для повышения их устойчивости обычно вводят дополнительно эмульгатор для увеличения степени насыщения поверхности частиц до 50 % и выше. С увеличением количества эмульгатора вплоть до ККМ поверхностное натяжение латексов постепенно снижается (рис. 131), а при достижении ККМ перестает зависеть от количества эмульгатора.

При частичном разрушении защитных слоев эмульгатора на поверхности частиц латексы проявляют тиксотропность. Это связано с образованием между полимерными частицами флуктуационной сетки связей (желатинирование). При повышении температуры и при механических воздействиях сетка разрушается, и вязкость латекса понижается. При снижении температуры и снятии механических воздействий сетка вновь восстанавливается, и латекс утрачивает текучесть.

Желатинирование латексов может происходить и без частичной астабилизации частиц полимера, например, под воздействием низких температур. Каждый латекс характеризуется температурой желатинизации, ниже которой он утрачивает текучесть. Обычно температура желатинизации лежит в пределах от 0 до 15°C, возрастая с увеличением концентрации латекса и уменьшением среднего размера частиц.

3.11.1. Технология получения латексов эмульсионной полимеризации

Технологические процессы получения латексов и товарных каучуков эмульсионной полимеризации имеют много общего. Это

многостадийные процессы, включающие подготовку компонентов, полимеризацию, дегазацию латексов и регенерацию незаполимеризовавшихся мономеров. Своеобразие процессов получения товарных латексов состоит в следующем.

1. Содержание сухого вещества в товарном латексе должно быть не менее 30 %, поэтому при получении товарных латексов часто применяют пониженное содержание водной фазы [соотношение водной и углеводородной фаз в пределах $(150 \div 100) : 100$].

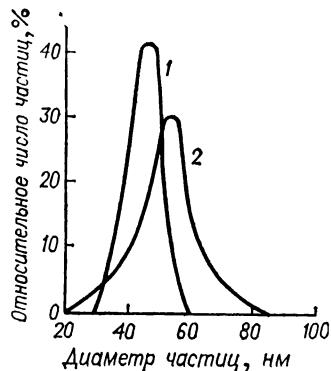
2. Процессы проводят до более глубоких степеней превращения мономеров; для этого требуется либо большая продолжительность полимеризации (30—40 ч), либо дополнительное введение инициатора и повышение температуры при степени превращения мономеров 60 % и более. Получаемые при этом латексы глубокой полимеризации содержат полимеры, имеющие разветвленное или частично сшитое строение.

3. Получение концентрированных латексов при полимеризации осложняется их желатинизацией при содержании сухого вещества около 50 %. Чтобы придать высококонцентрированным латексам текучесть, необходимо в процессе синтеза обеспечить укрупнение частиц. Этого можно достичь либо снижением дозировки эмульгатора, либо путем дополнительного концентрирования или агломерирования латексов. Снижение дозировки эмульгатора эффективно лишь при невысоких степенях превращения мономеров; при глубокой полимеризации иногда применяют порционное введение эмульгаторов по ходу процесса.

4. При дегазации товарных латексов возникают осложнения, связанные с повышенным пенообразованием, поэтому применяют прямоточные насадочные колонны или противоточные колонны с увеличенными расстояниями между тарелками и высокой сепарирющей частью. Для снижения пенообразования часто вводят пеногасители. Основные требования при дегазации латексов — это как можно более низкое содержание остаточных мономеров и минимальное разбавление латекса при использовании острого пара.

5. Очень часто получение товарных латексов проводится по периодической схеме, поскольку при относительно невысоких объемах производства ассортимент выпускаемых латексов может быть широким. Считают целесообразным проводить процесс по непрерывной схеме при объеме производства латекса не менее 1—3 тыс. т в год. Латексы, получаемые по периодической и непрерывной схемам, отличаются распределением частиц по размерам (рис. 132). Поскольку при непрерывной полимеризации возможны отклонения времени пребывания отдельных частиц в реакционной зоне от некоторого среднего значения, возрастает полидисперсность латекса. Это способствует повышению предельной концентрации, при которой латекс сохраняет текучесть. Кроме того, латексы непрерывной полимеризации более однородны по свойствам.

рис. 132. Распределение частиц по размерам в бутадиев-метилвинилпиридиновом латексе:
1 — периодическая полимеризация; 2 — непрерывная полимеризация.



Независимо от технологии получения часто проводятся процессы агломерации и концентрирования латексов.

Агломерация осуществляется с целью сохранения текучести латекса при высоких концентрациях, достигающих 68—72 %, путем контролируемой астабилизации полимерных частиц. Как правило, начальный размер полимерных частиц составляет 50—70 нм, а после агломерации диаметр частиц возрастает до 200—250 нм. Необходимо очень четко регулировать этот процесс, чтобы не допустить образования сверхкрупных частиц (диаметром более 2 мкм) и коагуляции латекса. В настоящее время существует три способа агломерации полимерных частиц: замораживанием, внешним давлением и химическая.

Агломерация замораживанием характеризуется относительной простотой используемого оборудования и исключением необходимости введения дополнительных веществ. Этот метод не является универсальным, поскольку латексы, стабилизированные эмульгаторами на основе канифолевых мыл или сульфонатов, при замораживании коагулируют. Латекс на смешанном эмульгаторе (мыла канифоли и жирных кислот) уже можно агломерировать замораживанием, хорошо выдерживают этот процесс латексы, полученные с использованием мыл олеиновой кислоты.

Агломерация под давлением является практически универсальным методом, поскольку природа эмульгатора не играет существенной роли. При агломерации под давлением укрупняется лишь 10—15 % от числа всех полимерных частиц, хотя они составляют 70 % массы каучука. Это создает возможность получения латекса меньшей вязкости при большом сухом остатке (до 76 %). Преимуществом метода агломерации под давлением является также значительное снижение энергозатрат (по сравнению с замораживанием) и малые потери с коагулятом (0,1 %). Основной аппарат — гомогенизатор — представляет собой плунжерный насос с фильерой. При пропускании латекса через фильеру с большим перепадом давлений происходит частичная астабилизация полимерных частиц, вызываемая их столкновениями в турбулентном потоке. Перед агломерацией латекс концентрируют до сухого остатка около 35 %, доводят pH до требуемого значения (обычно понижая его до 9,3) и после пропускания через гомогенизатор при давлении 24—35 МПа направляют латекс на повторное концентрирование.

Химическая агломерация состоит в астабилизации частиц при введении в латекс перед его концентрированием водораство-

римых полимеров, таких, как поливинилметилвый эфир, полиэтиленполиамин, поливиниловый спирт. Наиболее эффективны для этих целей сополимеры бутадиена, стирола и метакриловой кислоты при содержании последней 30—40 %. Считают, что одной из причин агломерирующего действия является перераспределение части эмульгатора с поверхности латексных частиц на вводимый полимер, не полностью растворимый в воде.

Для многих областей применения необходимы латексы с концентрацией полимера более высокой, чем обычно получается при полимеризации. К тому же перевозка латексов низкой концентрации на значительные расстояния экономически нецелесообразна. В связи с этим необходимой технологической операцией при получении большинства товарных латексов является их концентрирование, проводимое, в основном тремя методами: сливкоотделением, упариванием и центрифугированием.

Метод сливкоотделения основан на различии плотностей полимера и водной фазы, и процесс их разделения подчиняется закону Стокса:

$$v = g(\rho_c - \rho_k) d^2 / (18\eta), \quad (61)$$

где v — скорость подъема частиц (скорость сливкоотделения); g — ускорение свободного падения; ρ_c , ρ_k — плотности серума и каучука; d — эффективный диаметр частицы; η — вязкость серума.

Как видно из уравнения (61), скорость разделения определяется размером частиц, вязкостью серума и различием в плотностях полимера и дисперсионной среды. Эффективность сливкоотделения повышается при введении в латекс электролитов, регулирующих рН среды, дополнительных количеств эмульгатора и агентов сливкоотделения.

В качестве сливкоотделяющих агентов применяют как природные продукты (альгинаты, агар-агар, пектин и др.), так и синтетические (полиакрилат натрия, поливиниловый спирт и его эфиры, полиакриламид, метилцеллюлозу и др.). Обычно агент сливкоотделения вводят в латекс в количестве 0,3 % в расчете на водную фазу латекса, после чего в течение нескольких часов происходит расслаивание. Преимуществом метода сливкоотделения является простота оборудования и отсутствие энергетических затрат, недостатком — длительность процесса и наличие больших количеств весьма разбавленного серума. В связи с этим этот процесс находит ограниченное применение.

Центрифугирование ускоряет процесс расслоения системы, но для эффективного практического использования метода при концентрировании синтетических латексов нужны центрифуги с очень высокой частотой вращения (до 15 тыс. мин⁻¹), что экономически неоправдано. Концентрировать центрифугированием целесообразно только латексы с достаточно крупными частицами.

Концентрирование упариванием является наиболее распространенным методом, несмотря на трудности, связанные со значительным пенообразованием. Устойчивость пены, образующейся при перемешивании латекса, не позволяет использовать обыч-

ное выпарное оборудование. Возможность образования коагулюма при испарении воды из латекса или при интенсивном механическом воздействии создает дополнительные трудности при аппаратном оформлении процесса. В настоящее время используют два варианта концентрирования латексов упариванием — в ротационных пленочных испарителях или при рецикле с выносным теплообменником.

При упаривании в турбулентно-пленочных испарителях удаление воды происходит из тонкой пленки латекса (0,5—1,5 мм), образующейся на поверхности быстро вращающегося ротора ($n = 3,3 \text{ с}^{-1}$). Теплота, необходимая для испарения воды, подводится через стенку аппарата подачей пара. В результате интенсивного перемешивания латекса в таких аппаратах достигаются высокие коэффициенты теплопередачи и высокая производительность аппаратов (1500 и более кг конденсата в час).

Другим вариантом концентрирования является упаривание с выносным теплообменником при рецикле латекса. Для предотвращения вскипания латекса и уменьшения отложения коагулюма используют аппараты с большой скоростью протекания жидкости через зону теплообмена — пластинчатые теплообменники. Испарение ведут при остаточном давлении 5,3 кПа. Для стабильной работы системы необходимо, чтобы при упаривании содержание полимера за один цикл не увеличивалось более, чем на 1—2 %. После многократной циркуляции через систему концентрированный латекс выводится на фильтрование и направляется на склад.

При концентрировании латексов упариванием значительно снижается содержание свободных мономеров, тогда как при сливкоотделении их концентрация повышается. Метод концентрирования упариванием широко используется в промышленности при получении большинства синтетических латексов.

3.11.2. Технология получения латексов неэмульсионных каучуков

Постоянное расширение областей применения синтетических латексов вызвало необходимость получения водных коллоидных дисперсий каучуков, синтезируемых неэмульсионной полимеризацией. В настоящее время промышленность синтетического каучука выпускает латексы на основе синтетического 1,4-*цис*-полиизопрена, бутилкаучука, этилен-пропиленового каучука, хлорсульфополиэтилена, кремнийорганических эластомеров.

Существует два метода получения таких латексов: замена растворителя (без обращения фаз) и пластикация (с обращением фаз). Первый метод состоит в растворении каучука в органическом растворителе, эмульгировании полученного раствора в воде, содержащей ПАВ, и отгонке растворителя из эмульсии. Этот метод имеет наибольшее распространение. Второй метод заключается в пластикании полимера на вальцах или в резиносмесителе с постепенным добавлением воды, содержащей эмульгаторы, до

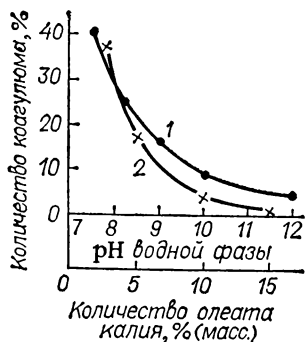


Рис. 133. Зависимость устойчивости эмульсии раствора СКН-3 в изопентане от pH водной фазы при содержании олеата калия 5 % от массы полимера (1) и от содержания олеата калия (в расчете на полимер); при pH водной фазы 9,5 (2).

образования устойчивой водной дисперсии. Этот метод имеет значение применительно к пластицирующим каучукам, плохо растворимым в доступных органических растворителях, резиновым смесям и регенерату.

При использовании метода замены растворителя необходимо, чтобы раствор полимера хорошо эмульгировался в водной фазе. Это достигается подбором растворителя, полностью растворяющего полимер с образованием сравнительно низковязкого раствора при достаточно высокой его концентрации. Наличие в растворе частиц набухшего геля приводит к появлению крупных частиц в латексе, снижению его стабильности и технических свойств. Растворитель должен быть доступен, с возможно более низкой температурой кипения для снижения затрат теплоты на его удаление из эмульсии. Иногда в качестве растворителя используют не индивидуальные углеводороды, а их смеси с этиловым спиртом в количестве, соответствующем составу азеотропной смеси углеводород — спирт — вода (например, при получении латекса бутилкаучука). Добавка спирта позволяет сократить время растворения полимера, снизить вязкость раствора, облегчить его эмульгирование в водной фазе и уменьшить пенообразование при отгонке растворителя.

При получении латексов эластомеров, синтезируемых полимеризацией в растворе, в качестве исходного сырья можно применить полупродукт производства — полимеризат после разрушения и отмывки катализатора.

Устойчивость эмульсии раствора полимера в водной фазе определяется соотношением углеводородной и водной фаз, типом и количеством эмульгатора, pH среды. С увеличением количества водной фазы возрастает устойчивость и уменьшаются размеры капель получаемой эмульсии, однако при этом снижается концентрация полимера в образующемся латексе. Обычно при получении латексов соотношение углеводородной и водной фаз составляет от 1,5 : 1 до 2,5 : 1. В большинстве случаев латексы, получаемые этим методом, требуют концентрирования.

В качестве эмульгаторов используют главным образом ионогенные ПАВ. С увеличением количества мыла и повышением pH водной фазы возрастает устойчивость эмульсии и снижается образование коагулята при отгонке растворителя (рис. 133). Отгонка растворителя сопровождается пенообразованием, приводящим к уносу полимера с парами в систему конденсации. Для предотвращения пенообразования вводят пеногасители, обычно используемые при дегазации латексов эмульсионных каучуков.

Технологический процесс получения латексов включает следующие операции: растворение полимера, приготовление грубой эмульсии, ее гомогенизация, отгонка растворителя, концентрирование латекса. Иногда для производства пенорезин используют смесь латексов, один из которых получают эмульсионной полимеризацией, а другой — по описанной выше схеме. В этом случае латексы смешивают перед концентрированием, что позволяет получать высококонцентрированный латекс с хорошей текучестью без агломерации частиц.

3.11.3. Основные типы синтетических и искусственных латексов

Бутадиен-стирольные латексы. В настоящее время эти латексы являются самыми распространенными как в СССР, так и за рубежом, и используются в качестве заменителя натурального латекса в некоторых областях применения.

Промышленность синтетического каучука выпускает значительное число типов бутадиен-стирольных латексов, различающихся содержанием связанного стирола, температурой полимеризации, пластичностью каучука, концентрацией сухого вещества, природой и количеством эмульгатора, антиоксиданта и т. д. Латексы получают путем эмульсионной сополимеризации в условиях, аналогичных производству сополимерных синтетических каучуков. Все выпускаемые промышленностью латексы можно разделить на три группы: низкой (ниже 35 %), средней (35—50 %) и высокой (свыше 50 %) концентрации.

Часто полимер, содержащийся в латексе, как товарный каучук непригоден, но как синтетический латекс представляет определенный интерес. Например, бутадиен-стирольные латексы, полимер в которых содержит более 45 % связанного стирола, дают пленки с высокой прочностью и повышенной стабильностью и поэтому находят широкое применение. В то же время бутадиен-стирольные каучуки такого состава обладают неудовлетворительной морозостойкостью и низкой эластичностью.

В настоящее время промышленность синтетического каучука в СССР выпускает более десятка бутадиен-стирольных латексов (табл. 23), предназначенных для изготовления формованной и листовой пенорезины, нетканых текстильных материалов, водно-дисперсионных красок, пропитки корда, проклейки и покрытия бумаги и тканей, при изготовлении ковров, полимербетонов и др.

Латекс СКС-65ГП получают путем глубокой высокотемпературной (в конце процесса до 75 °С) сополимеризации бутадиена со стиролом при соотношении углеводородной и водной фаз 100 : 110. Основным инициатором процесса полимеризации является персульфат калия, а при достижении степени превращения 50—60 % вводится дополнительная окислительно-восстановительная иницирующая система. Вследствие высокой степени превращения и отсутствия регулятора полимер латекса имеет сетчатую структуру, характеризуется повышенной жесткостью и лишь

Характеристика основных бутадиен-стирольных латексов, выпускаемых в СССР

Марка латекса	Соотношение стирол : бутадиен : сополимер (по массе)	Эмульгатор	Содержание, %			Поверхностное натяжение, мН/м	рН	Вязкость по воронке ВЗ-4, с	Жесткость полимера по Дефо, Н	Применение
			сухого вещества	свободного стирола	активного оксиданта					
БС-30	30:70		35	—	Нафтам-2 до 1%	—	—	—	—	Клей
СКС-30ШХП	30:70	Парафинат калия	24	0,2		58	10—11	4 мПа·с	14,7—39,2	Пропитка тканей и корда
СКС-30ШР	30:70	Некаль + парафинат натрия	>33	0,2	Нафтам-2 ≤ 1,5	36	9	4 мПа·с	29,4	То же
СКС-С	30:70	Олеат калия	66	< 0,05		40—50	9,5—10,2	25—40	40—60	Пенорезины
СКС-50П (БС-50)	50:50	Парафинат калия + + дрезинат натрия	> 46	0,1	Нафтам-2 1—2	≤ 45	≥ 10	12—16	15—30	Аппретирование ковров
СКС-50КТП	50:50	То же	55—59	0,1	То же	≤ 45	10	850 мПа·с	15—30	Клей
СКС-50ГПС	50:50	Некаль + парафинат натрия	48	0,3	П-23	42,5	11	12—16	15—55	Пропитка тканей
СКС-50И	50:50	Парафинат аммония	> 47,5	0,3	—	36—43	≥ 8	13—18	≥ 30	Электроизоляционные текстильные материалы
СКС-65ГП	65:35	Некаль + парафинат натрия	> 48	< 0,06	—	≤ 40	≥ 11	12—70	≈ 80	Покртия, полимерменты
БС-65ГПН	65:35	Дрезинат калия + + парафинат натрия + ОП	42	—	—	41	10	—	—	»
БС-85	85:15	Парафинат калия	> 47			≤ 60	≥ 9	≤ 25	—	Аппретирование ковров
БС-85М	85:15	То же	> 47,0	0,25	—	≤ 60	≥ 9	≤ 25	—	Влагопрочный картон
СКС-75К	75:25	„ „	40	0,25	—	43	11	—	—	Проклейка картона

ограниченно набухает в органических растворителях. Благодаря высокой адсорбционной насыщенности (до 80 %) латекс устойчив к механическим воздействиям, изменению pH и введению наполнителей, что особенно важно для приготовления красок и композиций для покрытий.

Латекс СКС-С получается при смешении латексов СКС-85 и СКС-30 ОХ или СКС-25 ОХ; последний получают при низкотемпературной сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы и регулятора молекулярной массы (*трет*-додецилмеркаптана). Перед агломерацией этот латекс смешивают с усиливающим высокостирольным латексом СКС-85 в массовом соотношении от 90 : 10 до 97,5 : 2,5 (по сухому веществу). Более жесткий сополимер латекса СКС-85 повышает грузонесущую способность получаемых пенорезин. Смесь латексов агломерируется замораживанием, затем подвергается дополнительной дегазации и концентрированию, при этом содержание полимера в латексе достигает 60 %, а свободного стирола снижается до 0,05 %.

Бутадиен-нитрильные латексы. Наиболее распространены латексы, полимеры которых содержат от 20 до 40 % акрилонитрила; цифра в марке латекса показывает количество этого мономера в исходной смеси. При сополимеризации используют те же эмульгаторы, иницирующие системы, регуляторы молекулярной массы, что и при получении бутадиен-нитрильных каучуков. Обычно полимеризацию проводят при 10—30 °С, причем с повышением температуры наблюдается самоускорение, особенно резко проявляющееся при высоких дозировках акрилонитрила.

Бутадиен-нитрильные латексы характеризуются недостаточной стойкостью к низким и высоким температурам, поэтому их агломерация замораживанием и концентрирование при повышенных температурах сопровождаются образованием значительного количества коагулюма. При их концентрировании часто вводят в систему водорастворимые полимеры (альгинаты, казеинаты, метилцеллюлозу и ее производные и др.).

Эти латексы дороже бутадиен-стирольных, однако их ценные свойства, и прежде всего высокая масло- и бензостойкость, обеспечивают им широкое применение в ряде отраслей промышленности. Достоинством бутадиен-нитрильных латексов является хорошая совместимость с термореактивными смолами, выступающими в качестве модификаторов (феноло-, резорцино-, мочевино-, меламиноформальдегидными и др.), которые легко вводятся в латекс в виде водных растворов или дисперсий. При нагревании реакционноспособные группы модификатора взаимодействуют с активными группами бутадиен-нитрильного сополимера, при этом повышается его адгезия к металлам и полярным материалам, увеличивается маслостойкость изделий и стойкость их к окислению. Преимуществом сополимеров бутадиена с акрилонитрилом является способность к ориентации, поэтому их используют для конного отложения,

Бутадиен-нитрильные латексы применяются как связующее для полимеров и волокон при получении искусственной кожи, нетканых материалов, для пропитки корда и проклейки бумаги, для изготовления клеев, маслостойкой пенорезины, тонкостенных изделий и т. д. В табл. 24 приведены отечественные марки бутадиен-нитрильных латексов.

Карбоксилатные латексы. Латексы с карбоксильными группами в цепи получают при использовании в процессах эмульсионной сополимеризации непредельных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, итаконовой и др.). Как правило, содержание звеньев карбоновой кислоты в сополимере не превышает 5 %, так как увеличение их концентрации снижает эластичность и другие свойства сополимера независимо от природы используемой кислоты.

Полимеризацию при получении карбоксилатных латексов проводят при повышенных температурах (30—50 °С) в кислой среде ($\text{pH} = 2 \div 3$), поэтому в качестве эмульгаторов используют мыла сульфокислот. Нейтрализация сополимеров, содержащих небольшое число карбоксильных групп, придает латексам высокую стойкость к механическим воздействиям, так как образующиеся солевые группы полимера гидратируются аналогично обычным мылам и образуют вокруг латексных частиц дополнительную гидратную оболочку. При высоком содержании карбоксильных групп сополимеры растворяются в воде (в щелочной среде). Если карбоксильные группы сополимера не нейтрализованы, то по коллоидно-химическим свойствам латексы практически не отличаются от обычных.

Карбоксилатные латексы имеют высокую пропитывающую способность, поэтому их широко используют для пропитки корда при изготовлении шин, бумаги и т. д. В табл. 25 приведены основные типы бутадиен-стирольных карбоксилатных латексов, выпускаемых промышленностью синтетического каучука в СССР; карбоксилатные бутадиен-нитрильные латексы охарактеризованы выше (см. табл. 24).

Винилпиридиновые латексы. Винилпиридиновые латексы получают при низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена (или бутадиена и стирола) с винилпиридином. За рубежом применяют 2-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин, в нашей стране используют лишь последний. В зависимости от содержания 2-метил-5-винилпиридина известно две промышленные марки латекса: ДМВП-10Х и БМВП-3Х (цифры 10 и 3 соответствуют процентному содержанию винилпиридина в смеси мономеров). В качестве эмульгаторов при синтезе этих латексов применяют натриевые соли синтетических жирных кислот фракции C_{10} — C_{13} .

Известен также латекс ДСВП-15/15, получаемый при высокотемпературной сополимеризации бутадиена, стирола и 2-винилпиридина при их соотношении в шихте 70 : 15 : 15 (по массе). Ниже

Т а б л и ц а 24

Характеристика бутадиен-нитрильных латексов

Марка латекса	Соотношение бутадиен : акрилонитрил в сополимере (по массе)	Эмульгатор	Содержание, %		Поверхностное натяжение, мН/м	рН	Жесткость полимера по Дефо, Н	Применение
			сухого вещества	свободного акрилонитрила				
БН-26НГП	74:26	ОП-10 или ДС-10	40	0,5	≤ 39	≥ 7,0	≥ 74	Связующее в керамике
СКН-40ИХ	60:40	Парафинат аммония или калия	30	0,1	36—50	≥ 7,0	≥ 30	Проклейка бумаги, пропитка бумажного листа
БНК-40-1ГП *)	60:40	Некаль	33	0,3	36—44	6,5—8,0	34—83	Пропитка корда
БН-30К-2 **)	70:30	Сульфонатного типа	37		40	8,5—9,5	8—15	Маслобензостойкие перчатки
БНК 40/4	60:40	То же	40		40	7,5	8/15	Нетканые материалы
СКН-30МС	(65—69): (31—35)	Парафинат калия	40	0,2	—	≥ 9	7—12	Связующее в асбофрикционных изделиях

*) Полимер содержит 1% карбоксильных звеньев в расчете на метакриловую кислоту.

**) Содержание карбоксильных звеньев 3%.

Т а б л и ц а 25

Характеристика бутадиеновых и бутадиен-стирольных карбоксилатных латексов

Марка латекса	Соотношение бутадиен : стирол:Метакриловая кислота в сополимере (по массе)	Содержание в латексе, %			Поверхностное натяжение, мН/м	рН	Вязкость по воронке ВЗ-4, с	Применение
		сухого вещества	свободного стирола	нафтама-2 (на полимер)				
СКД-1	98:0:2	≥ 23	—	1,5	≤ 36,0	≥ 9,0	—	Пропитка шинного корда
БК-6	92:0:8	≥ 48,0	—	1,5	≤ 50,0	≤ 8,0	≤ 30,0	Адгезивы
БСК-65	62:35:3	≥ 47,0	≤ 0,2	Отсутствует	35—45	≥ 9,5	13—18	Мелование бумаги

приведены некоторые характеристики отечественных винилпиридиновых латексов:

	ДМВП-10Х	БМВП-3Х	ДСВП-15/15
Содержание сухого вещества, %	26	26	40—41
pH водной фазы	10—11,2	10—11,2	10—10,5
Поверхностное натяжение, мН/м	47	47	—
Жесткость полимера, Н	14,7—34,3	15—35	8,8
Содержание свободного винилпиридина, %	0,15	0,15	—

Винилпиридиновые латексы предназначены главным образом для пропитки кордов, такие корды обладают высокой адгезией к резинам. Недостатком этих латексов является их неприятный запах.

Бутадиен-винилиденхлоридные латексы получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена с винилиденхлоридом (чаще всего в соотношении 30 : 70). Эти латексы устойчивы к разведению водой, механическим воздействиям и замораживанию, хорошо смешиваются со значительными количествами минеральных наполнителей. Пленки из бутадиен-винилиденхлоридных латексов имеют высокую механическую прочность, стойкость к тепловому и окислительному старению, хорошую водо- и огнестойкость. В табл. 26 приведены основные типы, свойства и области применения бутадиен-винилиденхлоридных латексов.

Выпускают также латексы на основе сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом или акрилонитрилом, образующих химически стойкие, малогорючие покрытия с повышенной газо- и паронепроницаемостью и стойкостью к коррозионным средам. Наиболее распространены латексы, получаемые при сополимеризации 40 % винилиденхлорида и 60 % винилхлорида (СКХ-1 в СССР, саран — в США).

Хлоропреновые латексы. Латексы, получаемые при эмульсионной полимеризации хлоропрена, были первыми синтетическими латексами. Они появились в начале 40-х годов и сразу завоевали широкое признание в ряде отраслей промышленности. Хлоропре-

Таблица 26

Характеристика бутадиен-винилиденхлоридных латексов

Марка латекса	Температура полимеризации, °С	Соотношение бутадиен : винилиденхлорид в сополимере (по массе)	Поверхностное натяжение, мН/м	pH	Средний диаметр частиц, нм	Применение
ДВХБ-70	65	30 : 70	57,3	10	63	В полимерцементных композициях
ДВХБ-75	65	25 : 75	52,0	9,3	62	В производстве искусственной кожи, для пропитки бумаги
ВХБ-70	20	30 : 70	52,0	9,3	62	Для пропитки тканей, бумаги

новые латексы отличаются хорошей клеящей способностью, прочность при растяжении невулканизованного геля достигает 1,5 МПа. Вследствие регулярного строения полимера (в основном 1,4-транс-звенья) вулканизованные пленки обладают высокими физико-механическими показателями в ненаполненном состоянии, что весьма важно при изготовлении пленочных изделий. Благодаря высокой полярности полимера пленки из хлоропренового латекса имеют высокое сопротивление окислению, превосходную озоностойкость, маслостойкость, газонепроницаемость и огнестойкость.

Недостаток изделий из хлоропреновых латексов — их невысокая морозостойкость (температура стеклования не ниже -40°C) и склонность к дегидрохлорированию при длительном хранении или нагревании, что является основной причиной понижения коллоидной стабильности хлоропреновых латексов и ухудшения физико-механических свойств пленок на их основе. Для повышения морозостойкости в латекс вводят добавки, пластифицирующие полимер, а для снижения склонности к отщеплению хлороводорода рекомендуется вводить буферные вещества, поддерживающие значение $\text{pH} = 10 \div 11$, и стабилизаторы, снижающие скорость дегидрохлорирования.

Хлоропреновые латексы содержат в своем составе растворимый (α -) или частично структурированный (μ -) полимер, что достигается изменением температуры или рецептур полимеризации. Например, в латексах Л-4, Л-7, Л-18, Л-14-П содержится μ -полимер, нерастворимый в ароматических растворителях. Подготовлен для промышленного выпуска карбоксилатный хлоропреновый латекс Л-М, являющийся карбоксилатным аналогом латекса Л-7, и по сравнению с ним имеющий более высокую прочность пленок. Свойства важнейших типов хлоропреновых латексов приведены в табл. 27.

Области применения хлоропреновых латексов весьма разнообразны: тонкостенные резиновые изделия — перчатки (технические и защитные, стойкие к химически агрессивным средам и некоторым растворителям), шаропилотные и радиозондовые оболочки, пропитка тканей (ремни, транспортные ленты, технические рукава), губчатые изделия, клеи, атмосферостойкие краски, резиновые нити, покрытие и пропитка бумаги, производство искусственной кожи и т. д.

Изопреновый латекс. Изопреновый латекс представляет собой водную дисперсию синтетического 1,4-цис-полиизопрена, стабилизированную ПАВ. Благодаря высокому содержанию сухого вещества, низкой вязкости и широкому распределению частиц по размерам, он аналогичен натуральному латексу, однако является более стандартным и чистым продуктом. Механическая устойчивость такого латекса выше, а химическая стойкость ниже, чем у латекса на основе натурального каучука, что позволяет использовать его для изготовления пенорезины и маканых изделий.

Характеристика хлоропреновых латексов

Марка латекса	Температура полимеризации, °С	Эмульгатор	Содержание сухого вещества, %	Вид полимера	Мономеры	Содержание свободного хлоропрена, %, не более	pH	Вязкость по Дан-лопу (относительная)	Применение
Л-4	42—45	Мыло канифоли и мыло на основе СТЭК	45	μ-Полимер	Хлоропрен	0,4	10—12	1,5—3,0	Проклейка тканей, макиновые изделия
Л-7	40—45	То же	41	«	«	0,6	10—11	1,2—3,0	Маканые изделия
Л-НТ-1	10—14	«	48,5	α-Полимер	«	0,3	11	1,5—3,0	Клей для обуви
Л-НТ-1П*	10—14	«	48,5	«	«	0,3	11	1,5—3,0	То же
Л-8П	45—50	Мыло на основе СТЭК	39	—	«	2,0	—	2,0	В полимербетонах
Л-18	45	Смесь ионного и неионного эмульгаторов	45	μ-Полимер	«	0,1	10—12,5	2,5	Для пропитки и проклейки, в полимерцементах и красках
Л-14-НТ	48	То же	45	α-Полимер	«	0,1	10—12	2,0	Клей для обуви
Л-14-П*	45	»	42	μ-Полимер	«	0,2	10—12,5	3,0	Пропитка тканей
МХ-30	50—60	Мыло на основе СТЭК	42	—	Хлоропрен : метилметакрилат = 30 : 70	2,0	—	2,0	В кожевенной промышленности
Л-М	40—45	Алкилсульфонат натрия	41,5	μ-Полимер	Хлоропрен : метакриловая кислота	0,25	8—10	3,5	Маканые изделия, пропитка тканей
Л-14-ДХБ	45	То же	45	«	Хлоропрен : 2,3-дихлор-1,3-бутандиен — диен	—	11—12,5	2,0	То же
МАК-ДХБ	45	«	45	«	То же + метакриловая кислота	—	1—2	2,0	»

* С нетемнеющим стабилизатором.

По физико-механическим свойствам пленки из изопренового латекса сравнимы с пленками из натурального, однако отличаются более низким модулем и лучшим сопротивлением старению.

Изопреновый латекс получают по схеме, типичной для производства латексов неэмульсионных каучуков. В качестве исходного сырья используют полупродукт производства СКИ-3 — дезактивированный и отмытый полимеризат, разбавленный изопентаном до содержания полимера 10 %. Эмульсия готовится в циркуляционном контуре при продавливании через диафрагменный смеситель под давлением 5 МПа. Соотношение углеводородной и водной фаз составляет 1,67 : 1. Отгонка изопентана проводится по периодической схеме при атмосферном давлении с постепенным повышением температуры до 80 °С. В конце процесса отгонку ведут под вакуумом. Полученный после отгонки латекс имеет концентрацию 15 % по сухому веществу и нуждается в концентрировании, осуществляемом упариванием или сливкоотделением. В последнем случае в качестве сливкообразователей используют либо альгинат натрия, либо калиевое мыло канифоли, либо олеат калия. При введении в латекс канифольевого мыла в количестве 2 % от массы латекса содержание полимера в сливках составляет 55 %, а в серуме 0,8—0,9 %. С целью исключения потерь полиизопрена серум используется для приготовления водной фазы эмульсии. Коллоидно-химические свойства изопренового латекса приведены ниже:

Содержание сухого вещества, %	45—60
Поверхностное натяжение, мН/м	42
pH	10—11,5
Средний диаметр частиц, нм	500—700
Вязкость по воронке ВЗ-4, с	20—40
Содержание летучих веществ, %	0,2
Вязкость полимера латекса по Муни	60

Латекс бутилкаучука получают аналогично, используя в качестве растворителя смесь циклогексан — спирт — вода. Соотношение углеводородной и водной фаз составляет от 1,87 : 1 до 2,18 : 1. Содержание сухого вещества в эмульсии до отгонки растворителя 15—16 %, после дегазации 40—45 %. Латекс после дегазации является товарным продуктом и имеет следующие характеристики:

Поверхностное натяжение, мН/м	36—40
pH	11—12
Средний диаметр частиц, нм	300—400
Вязкость, мПа·с	7—14
Массовая доля растворителя, %	0,1

Латекс бутилкаучука обладает хорошей совместимостью с наполнителями, красителями, загустителями и латексами на основе других полимеров и используется для приготовления клеев и герметиков, пропитки шинного корда и волокон, приготовления водонепроницаемых бумаг и тканей. Пленки, полученные из ла-

текса бутилкаучука, отличаются высокими физико-механическими показателями:

Условная прочность при растяжении, МПа	13,5
Относительное удлинение при разрыве, %	700
Относительное остаточное удлинение, %	25

Для получения защитных покрытий на продуктах питания разработан бутиловый пищевой латекс ЛБ-КЗ.

Латексы на основе этилен-пропиленовых эластомеров получают аналогично, используя в качестве исходного сырья как товарный каучук, так и полупродукт его производства — дезактивированный и отмытый полимеризат. Концентрация полимера в растворе обычно не превышает 5—7 % и зависит от молекулярной массы исходного сополимера.

В качестве ПАВ, стабилизирующего эмульсию, используют анионоактивные эмульгаторы — калиевые мыла канифоли или СЖК. Соотношение углеводородной и водной фаз составляет 1,67 : 1. Гомогенизацию эмульсии осуществляют по обычной схеме, растворитель отгоняют при 70—80 °С и остаточном давлении 40—45 кПа. Латекс после дегазации концентрируют вначале упариванием до сухого остатка 35—40 %, затем сливкоотделением до содержания полимера 50—60 %. В качестве сливкоотделяющего агента используют те же ПАВ, что и при эмульгировании в количестве 3,5—4,0 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) латекса. Коллоидно-химические свойства товарного латекса приведены ниже:

Содержание сухого вещества, %	50—52
Поверхностное натяжение, мН/м	36—42
pH	10—11,5
Средний диаметр частиц, нм	350—550
Вязкость, мПа·с	15—35
Содержание эмульгатора, %	1,3—3,0

Пленки на основе этилен-пропиленовых латексов хорошо противостоят действию нагревания и имеют повышенную стойкость к химически агрессивным средам. Используют латексы этого типа для изготовления пропиточных составов для тканей при креплении их к резинам на основе этилен-пропиленовых каучуков, специальных перчаток, противокоррозионных покрытий, термостойкой бумаги и др.

Глава 4

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

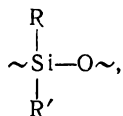
В главах 2 и 3 описаны способы получения и свойства каучуков массового назначения, являющихся карбоцепными полимерами. В основе их синтеза лежат реакции полимеризации по связям $C=C$. Наряду с карбоцепными промышленность выпускает

гетероцепные и элементарорганические эластомеры, содержащие в макромолекулах значительное количество атомов Si, O, N, S. Своеобразие химического строения таких полимеров обуславливает их уникальные свойства, такие, как высокая термостойкость, повышенные бензо- и маслостойкость, малая истираемость и т. д. Такие эластомеры выпускаются как в виде товарных каучуков, перерабатываемых обычными приемами, так и в виде термоэластопластов и реакционноспособных олигомеров, переработка которых осуществляется путем жидкого формования.

Наиболее распространенными типами гетероцепных и элементарорганических эластомеров являются силоксановые, уретановые и полисульфидные. Силоксановые эластомеры получают с помощью реакций как полимеризации, так и поликонденсации, синтез уретановых и полисульфидных каучуков проводят с использованием реакций поликонденсации. Эластомеры этих типов производят в небольших масштабах, однако, как правило, ассортимент каждого из них весьма широк.

4.1. СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Возможность получения и применения высокомолекулярных кремнийорганических соединений была показана советскими учеными в 1935—1939 гг. Из различных классов соединений наибольшее применение нашли полисилоксаны, полимерная цепь которых состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния, связанного с заместителями различной химической природы:



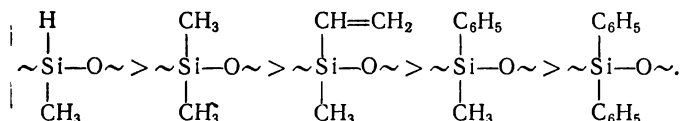
где R, R'—H, алкил, алкенил, арил; в R, R' могут быть различные полярные заместители.

Силоксановые каучуки характеризуются высокой термостойкостью, поскольку прочность связи Si—O составляет 440—495 кДж/моль по сравнению с 360 кДж/моль для связи C—C в обычных карбоцепных полимерах. Кроме того, силоксановые полимеры имеют высокую гибкость цепей, потенциальный барьер вращения относительно связи Si—O чрезвычайно низок, и полисилоксаны сохраняют эластичность до $-60 \div -100^\circ\text{C}$.

В отличие от карбоцепных каучуков и полимеров с высокими межмолекулярными взаимодействиями полисилоксаны характеризуются низкими значениями когезионной прочности. Это объясняется слабыми межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными спиральной структурой силоксановых цепей с внутренней компенсацией кислородных диполей, а также наружной ориентацией неполярных органических заместителей, экранирующих силоксановую спираль. Силы межцепного взаимодействия в силоксанах мало изменяются с повышением температуры, поскольку их

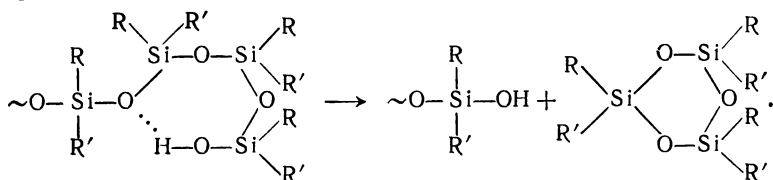
ослабление вследствие интенсификации теплового движения сегментов частично компенсируется усилением взаимодействия из-за разворачивания силоксановых спиралей и уменьшения экранирования диполей $\sim \text{Si}^+ - \text{O}^- \sim$.

Гибкость полимерных цепей силоксанов зависит от типа заместителя. Так, в порядке уменьшения гибкости цепи известные силоксановые звенья располагаются в ряд:

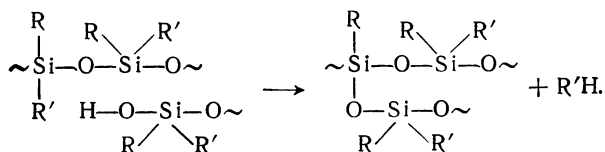


Высокая гибкость цепей в сочетании с симметричным строением обуславливают способность полисилоксанов кристаллизоваться. Так, для полидиметилсилоксана максимальная скорость кристаллизации наблюдается при -84°C , а полупериод кристаллизации при этой температуре составляет 35—40 с. Метилвинилсилоксановые каучуки (содержание винильных звеньев до 0,5 %) кристаллизуются значительно быстрее полидиметилсилоксана. Аналогичное влияние оказывают и небольшие количества других заместителей (этильных, фенильных).

Возможность длительной эксплуатации полисилоксанов при высоких температурах определяется их химическим строением и наличием в эластомере примесей, способных привести к деструкции макромолекул или их сшиванию. Так, замещение метильных групп у атома кремния на высшие алкилы приводит к снижению термоокислительной стабильности, обратный эффект наблюдается при их замещении фенильными группами. Под действием нуклеофильных и электрофильных агентов наблюдается гетеролитический распад макромолекул с отщеплением циклосилоксанов:

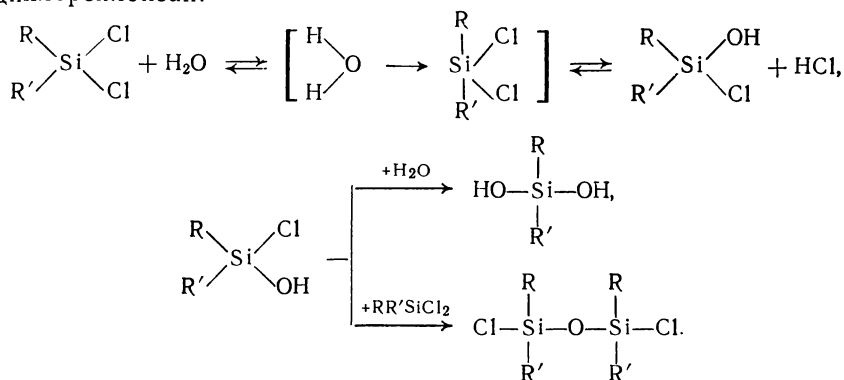


При температурах порядка 300°C наблюдается структурирование полимера за счет отрыва боковых групп:



Для получения силоксановых каучуков в качестве исходных мономеров применяют хлорсиланы, имеющие различные замести-

тели при атоме кремния. Индивидуальный мономер или смесь различных хлорсиланов подвергается гидролизу. Вначале образуется хлорсиланол, который быстро превращается в силандиол и дихлорсилоксан:



Эти продукты гидролиза взаимодействуют между собой с образованием линейных олигомеров или циклических продуктов. Соотношение линейных и циклических соединений определяется строением исходных дихлорсиланов и условиями проведения гидролиза. Так, если гидролиз проводится в нейтральной или щелочной среде, то образуются преимущественно линейные олигомеры; при гидролизе в кислой среде преобладающими продуктами являются циклосилоксаны.

Линейные олигомеры могут участвовать в реакциях поликонденсации с образованием высокомолекулярных соединений. При проведении гидролиза с использованием недостатка воды и при связывании образующегося хлороводорода (например, аммиаком) удается при комнатной температуре перевести исходный мономер в хлорполимер, при дальнейшей поликонденсации которого образуется каучук. Однако при поликонденсации устанавливается равновесная концентрация циклосилоксанов.

Более распространены в промышленности полимеризационные методы синтеза силоксановых каучуков. При этом на стадии гидролиза стремятся получить главным образом циклосилоксаны, но поскольку всегда образуется какая-то часть линейных олигомеров, то проводят еще одну стадию процесса — термическую или термокаталитическую перегруппировку линейных олигомеров в циклосилоксаны (деполимеризация). Полученные циклические силоксаны далее полимеризуют по ионному механизму.

4.1.1. Технология получения силоксановых каучуков

Мономер или смесь соответствующих алкил (алкилалкенил, алкиларил) хлорсиланов подвергают гидролизу водой. Реакция гидролиза эндотермична, она сопровождается поглощением 31 кДж теплоты на 1 моль диметилдихлорсилана. При растворении в воде хлороводорода, образующегося при гидролизе хлорсилана,

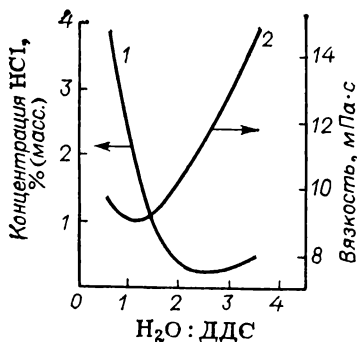


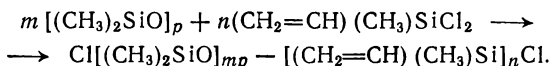
Рис. 134. Зависимость концентрации хлороводорода в гидролизате (1) и его вязкости (2) от объемного соотношения вода : диметилдихлорсилан (ДДС).

выделяется 73,5 кДж теплоты на 1 моль хлороводорода. Следовательно, тепловой эффект гидролиза можно регулировать количеством растворяемого хлороводорода. Так, если принять соотношение вода : диметилдихлорсилан = $(0,34 \div 0,5) : 1$, то около 50 % образующегося хлоро-

водорода отводится в виде газа, а тепловой эффект гидролиза близок к нулю. Но при этом возникает проблема утилизации газообразного хлороводорода, кроме того, значительно возрастает кислотность гидролизата (рис. 134). При увеличении количества воды возрастает содержание линейных олигомеров в гидролизате, о чем свидетельствует повышение его вязкости (кривая 2 на рис. 134). Обычно объемное соотношение вода : диметилдихлорсилан принимается равным $(1,3 \div 1,9) : 1$, при этом концентрация образующейся соляной кислоты не превышает 24,5 %.

Температура гидролиза не должна превосходить 60 °С, поскольку с повышением температуры в составе продуктов гидролиза увеличивается содержание линейных олигомеров. Поэтому при гидролизе предусматривают эффективный отвод теплоты.

Гидролиз проводится и с предварительной теломеризацией хлорсиланов и циклических продуктов:



Вместо метилвинилдихлорсилана используют другие хлорсиланы, например, метилфенил-, диметил-, диэтилдихлорсиланы. В качестве катализаторов теломеризации применяют хлорид или сульфат меди (II), фосфорную кислоту. Теломеризация проводится в аппаратах периодического действия при нагревании до необходимой степени превращения соответствующего хлорсилана. Продукты теломеризации разбавляют циклосилоксанами и подают в реактор-гидролизер, куда предварительно дозируют необходимое количество фильтрованной воды. Количество циклосилоксанов определяется молекулярной массой теломера и необходимым соотношением звеньев различной химической природы.

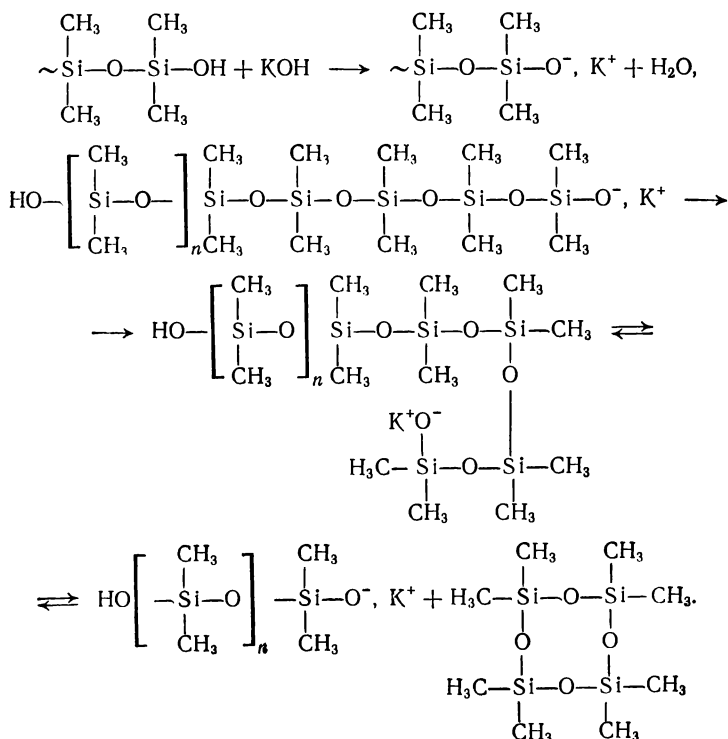
Этот метод гидролиза более универсален, чем традиционный гидролиз смесей диалкил(алкилалкенил, алкиларил)дихлорсиланов, он может базироваться на применении октаметилтетрасилоксана и хлорсиланов необходимого химического строения. Гидролиз при этом проводится в более мягких условиях.

Независимо от метода проведения гидролиза гидролизат представляет собой смесь линейных олигосилоксанов, циклосилоксанов

и соляной кислоты. Последняя отделяется от продуктов гидролиза методами расслаивания или центрифугирования. В первом случае гидролизат (верхний слой) содержит около 0,4 % HCl, поэтому необходимыми стадиями процесса оказываются его нейтрализация и отмывка от образовавшихся солей. После центрифугирования продукт может перерабатываться дальше без нейтрализации. Образование соляной кислоты в процессе требует защиты аппаратов и трубопроводов от коррозии.

Полученные в результате гидролиза линейные полисилоксаны на стадии деполимеризации превращаются в циклосилоксаны. Одновременно с этим производные бифункционального диметилдихлорсилана освобождаются от производных трифункционального метилтрихлорсилана, которые на стадии деполимеризации под действием катализатора превращаются в высокомолекулярные продукты сетчатой структуры, легко отделяемые от циклосилоксанов.

Промышленным катализатором деполимеризации является едкое кали, при этом механизм циклизации можно представить следующей схемой:

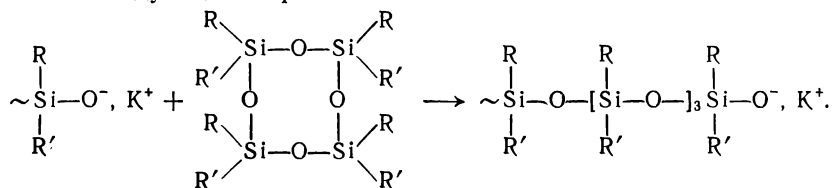


При деполимеризации устанавливается равновесие между линейными и циклическими продуктами, которое смещается в сторо-

ну образования циклосилоксанов путем их непрерывной отгонки. В составе отгоняемых паров — смесь циклосилоксанов. Например, при деполимеризации продуктов гидролиза диметилдихлорсилана наблюдается следующее соотношение циклосилоксанов; 15 % гексаметилтрисилоксана, 60 % октаметилтетрасилоксана, 20 % декаметилпентасилоксана, 5 % додекаметилгексасилоксана. Пары циклосилоксанов конденсируют, высушивают в вакууме и после фильтрования направляют на полимеризацию и частично — на теломеризацию и последующий гидролиз теломеров.

После отгонки циклосилоксанов в кубовой части деполимеризатора остаются линейные и разветвленные полидиалкилсилоксанолы калия, причем их разветвленность определяется содержанием метилтрихлорсилана в диметилдихлорсилане-ректификате, применяемом на стадии гидролиза. Получаемые полисилоксанолы калия применяются в качестве катализатора при анионной полимеризации циклосилоксанов.

В общем виде механизм анионной полимеризации можно представить следующим образом:



Большое влияние на скорость анионной полимеризации оказывает природа заместителей в циклосилоксане. Электроноакцепторные заместители (например, фенильные, хлорфенильные, цианалкильные и др.) увеличивают электроположительность иона кремния и ускоряют полимеризацию. Электронодонорные заместители оказывают противоположное воздействие.

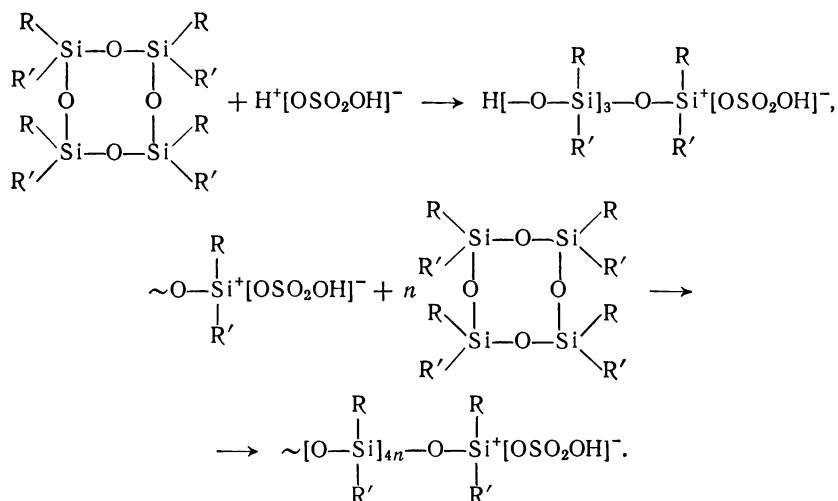
Молекулярная масса силоксанового каучука обратно пропорциональна концентрации катализатора, но для практического использования катализатора как регулятора длины цепи требуются слишком высокие его концентрации. Поэтому более рационально пользоваться специальными регуляторами — полисилоксановыми жидкостями, участвующими в реакциях переноса кинетических цепей.

В качестве катализатора при анионной полимеризации циклосилоксанов используют также КОН, при этом получают как высокомолекулярные, так и олигомерные силоксаны. Последние имеют молекулярную массу от 20 000 до 100 000 и могут применяться в качестве основы герметизирующих и уплотняющих составов.

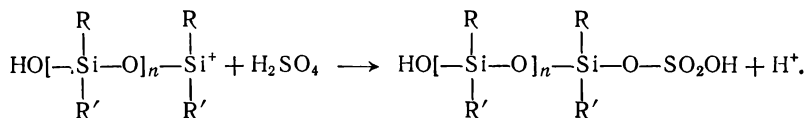
При катионной полимеризации циклосилоксанов в качестве катализатора применяют пасту, полученную смешением силоксанового масла, обезвоженного сульфата алюминия и серной кислоты в соотношении 10 : 5 : (0,2 ÷ 0,15). Преимущества кислых катализаторов по сравнению с щелочными состоят в возможности синтеза каучуков с кремнийгидридными и хлорметильными групп-

пами, неустойчивыми в щелочной среде. Однако проведение катионной полимеризации циклосилоксанов более энергоемко и требует более сложного оборудования по сравнению с полимеризацией на щелочных катализаторах.

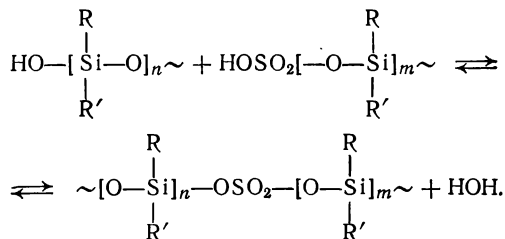
Под действием кислоты происходит иницирование полимеризации, и в дальнейшем рост цепи протекает по цепному механизму:



Серная кислота выступает также в роли регулятора длины цепи, при этом на конце цепи возникают сульфатные концевые группы:

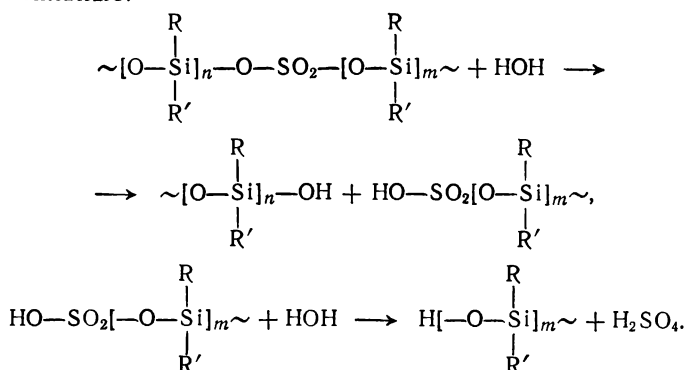


При поликонденсации по концевым группам цепей часть макромолекул приобретает сульфозэфирные группировки:



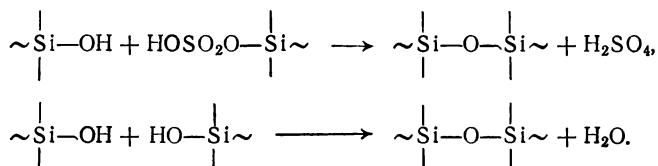
Образующиеся сульфозэфирные группировки и концевые сульфатные группы при воздействии на полимер воды превращаются

в гидроксильные:



Молекулярная масса каучуков, получаемых катионной полимеризацией, составляет 400—700 тыс.

Полимеризатор при катионной полимеризации представляет собой шнековый аппарат, состоящий из трех частей. Нижняя — горизонтальная и средняя — вертикальная (полая) части обогреваются, и в них при температуре 80—100 °С протекает полимеризация циклосилоксанов. Верхняя горизонтальная часть имеет обогреваемую и охлаждаемую зоны, в ней наряду с полимеризацией протекают реакции поликонденсации по концевым группам *n*-меров:



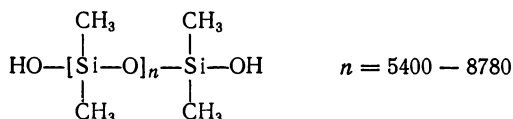
Эти реакции продолжают и после выгрузки каучука из полимеризатора на стадии «дозревания», продолжительность которой составляет 10—50 ч.

Получаемый катионной полимеризацией каучук требует отмывки от серной кислоты. Иногда перед отмывкой каучука его предварительно нейтрализуют содой, а затем отмывают горячей водой. Влажный каучук высушивают в вакууме, при этом одновременно из него отгоняют незаполимеризовавшиеся циклосилоксаны. Полимер стрейнируется через латунную сетку и упаковывается.

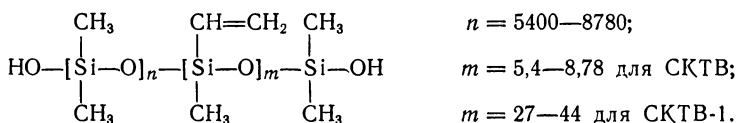
4.1.2. Типы и свойства силоксановых каучуков

Первые промышленные силоксановые каучуки появились в начале 50-х годов и, несмотря на их высокую стоимость, среднегодовой прирост их производства в мире составляет 10 %. К 1980 г. общий объем производимых в мире полисилоксанов составлял около 200 тыс. т.

Наиболее массовыми каучуками в нашей стране являются полидиметилсилоксановый каучук СКТ



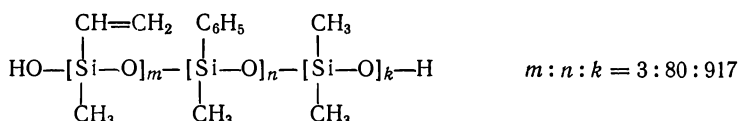
и его неперелазные аналоги — каучуки СКТВ и СКТВ-1:



Силоксановые каучуки СКТ, СКТВ и СКТВ-1 могут эксплуатироваться при температурах от -50 до $+250^\circ\text{C}$. Резины на основе этих каучуков, наполненные белой сажей, имеют хорошие электроизоляционные свойства:

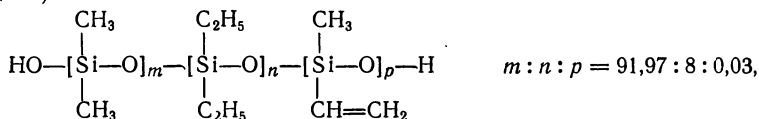
Диэлектрическая проницаемость при 100 МГц	2—4
$\text{tg } \delta$ при 100 МГц	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, ГОм/см	
при 20°C	10
» 250°C	1
Электрическая прочность, МВ/м	15—40

Более широким температурным интервалом эксплуатации обладают каучуки, содержащие наряду с метильными и винильными заместителями фенильные группы. Например, каучук СКТФВ-803



способен работать в интервале температур от -70 до $+250^\circ\text{C}$ и кратковременно — при 300°C .

Силоксановый каучук, содержащий этильные заместители (СКТЭ)



имеет более высокую морозостойкость по сравнению с каучуками СКТ и СКТВ.

В отличие от органических каучуков, силоксановые не позволяют получать резины с высокими прочностными показателями. Для лучших силоксановых резин условная прочность при растяжении не превышает $10-12$ МПа при относительном удлинении не выше 600 % (табл. 28).

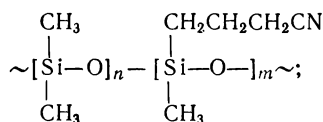
Физико-механические показатели резин на основе силоксановых каучуков

Показатели	СКТ	СКТВ-к*	СКТВ-щ*	СКТВ-1	СКТЭ	СКТФВ-803
Молекулярная масса каучука М-10-3						
группа 1	420—570	400—500	350—500	400—500	400—600	500—750
группа 2	571—670	501—650	501—650	501—650		
Условная прочность при растяжении, МПа	4,9	5,9	5,9	5,9	5,9	6,4
Относительное удлинение при разрыве, %	275	400	400	300	400	430
Относительное остаточное удлинение, %	12	12	12	10	10	10
Твердость по Шору А	40—60	40—60	40—60	50—65	40—65	45—60
Эластичность по отскоку, %	25	25	25	28	25	30
После термического старения (72 ч при 200 °С для СКТ и 300 °С для остальных марок)						
условная прочность при растяжении, МПа	4,1	2,9	2,9	3,4	4,4	3,4
относительное удлинение при разрыве, %	200	200	200	200	220	200

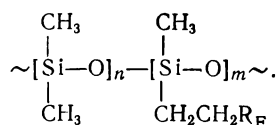
* Буквы «к» и «щ» характеризуют тип катализатора — кислый и щелочной соответственно.

Недостатком силоксановых резин является низкое сопротивление раздиру, а также значительное набухание в маслах и растворителях.

Более высокой маслобензостойкостью обладают силоксановые каучуки, содержащие полярные заместители:



нитрилсилоксановый каучук



фторсилоксановый каучук
(СКТФТ), $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$
и другие перфторалкилы

Например, резины на основе СКТ и СКТФТ различаются по набуханию (в %) в течение 24 ч в некоторых растворителях следующим образом:

	СКТ	СКТФТ
Бензол	120	15
Изооктан (72 ч)	150	15
Ксилол (72 ч)	150	15
Тетрахлоруглерод	276	31
Дибutilфталат	40	39
Ацетон	16	150

Нитрил- и фторсилоксановые каучуки могут быть насыщенными и ненасыщенными.

В последние годы появились бор- и фосфорсилоксановые каучуки. В этих эластомерах в основную цепь вводятся атомы бора или фосфора, разделяющие силоксановые группировки. Эти каучуки обладают повышенной термостойкостью и эластичностью, но легко гидролизуются даже под влиянием влаги воздуха.

Большой интерес представляют низкомолекулярные силоксановые эластомеры, используемые для изготовления различных герметизирующих и уплотняющих составов.

Силоксановые резины погодоустойчивы, стойки к действию озона, кипящей воды, но нестойки к действию топлив, масел, горячих щелочей. Биологическая и физиологическая инертность силоксановых резин позволяет широко использовать их в биологии и медицине. Они не смачиваются физиологическими жидкостями, хорошо вымываются, стерилизуются, поэтому их применяют для изготовления медицинских трубок, искусственных вен и артерий, зондов, митральных клапанов сердца, для имплантации в хирургии.

Одним из существенных недостатков силоксановых резин является накопление больших остаточных деформаций после сжатия при повышенных температурах. Поэтому они применяются для изготовления уплотнительных изделий, эксплуатируемых при небольших напряжениях, например, мембран, профильных деталей дверей и окон кабин самолетов, уплотнителей для холодильных агрегатов, газовых и электрических плит.

Резины из силоксановых каучуков сгорают при 600—700 °С, но способны несколько секунд выдержать температуру 3000 °С.

Низкомолекулярные каучуки СКТН и СКТН-1 используются для производства литых деталей, защитных покрытий, изоляции проводов и кабелей, для герметизации электрических узлов и блоков, в медицине. Поверхности, покрытые пленкой вулканизатов СКТН и СКТН-1, гидрофобны и препятствуют образованию льда. На основе этих каучуков изготавливают различные заливочные компаунды.

4.2. ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ (ТИОКОЛЫ)

Полисульфидные эластомеры — единственный тип каучуков, полимерная цепь которых содержит значительное количество атомов серы (до 85 %). Полисульфидные каучуки, называемые также тиоколами, являются насыщенными полимерами, их вулканизация осуществляется путем взаимодействия различных вулканизующих агентов с концевыми группами или полисульфидными фрагментами макромолекул.

В зависимости от содержания серы в полисульфидном звене различают ди- и тетрасульфидные полимеры. Физическое состояние полимера определяется как строением органического радикала, так и числом атомов серы в полисульфидном звене. Все тетрасульфидные полимеры, независимо от строения органического радикала, каучукоподобны; все полимеры с моносουλфидными звеньями некаучукоподобны, порошкообразны. Дисулфидные полимеры обладают свойствами эластомеров, если в органическом радикале содержится четыре и более атомов углерода.

Вулканизаты полисульфидных каучуков занимают одно из ведущих мест по стойкости к различным растворителям, к действию кислорода, озона, различных агрессивных жидкостей.

В зависимости от молекулярной массы полимера получают твердые и жидкие тиоколы. Последние стали известны в 1943 г., но уже вскоре приобрели значительно большее значение, чем твердые полимеры.

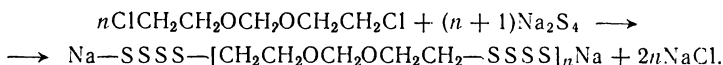
Для получения полисульфидных полимеров используется реакция поликонденсации дигалогенпроизводных с ди- или полисульфидом натрия. В качестве дигалогенпроизводных исходных веществ чаще применяют:

1,2-Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
2,2'-Дихлордиэтилформаль	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
2,2'-Дихлордиэтиловый эфир	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
1,3-Дихлоргидрин глицерина	$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$
1,2,3-Трихлорпропан	$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$

Трехфункциональный 1,2,3-трихлорпропан часто добавляют в небольшом количестве (0,5—2,0 %) к дигалогенпроизводному для разветвления полимерных цепей.

4.2.1. Технология получения полисульфидных каучуков

Образование полисульфидного полимера происходит при поликонденсации органического дигалогенпроизводного и ди- или полисульфида натрия:

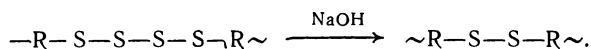


Нерастворимый в воде полимер получается в виде дисперсии, для стабилизации которой используют различные диспергаторы, чаще всего гидроксид магния, получаемый в реакционном объеме при взаимодействии едкого натра и хлорида (или сульфата) магния. Иногда в систему вводят дополнительные поверхностно-активные вещества.

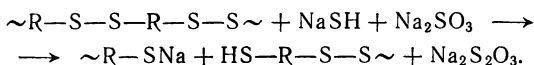
Помимо основной реакции, протекают и побочные процессы, приводящие к образованию низкомолекулярных продуктов линейного или циклического строения, сообщающие полимерам неприятный запах.

Дисперсия полимера, отмытая водой от избыточного полисульфида натрия, хлорида натрия и других солей, коагулируется минеральной кислотой. При этом получают тетрасульфидный каучук, который после промывки и высушивания может использоваться как товарный продукт.

Для получения дисульфидного полимера при синтезе применяют дисульфид натрия или тетрасульфидный полимер в виде дисперсии десульфидируют едким натром, сульфидом или сульфитом натрия:



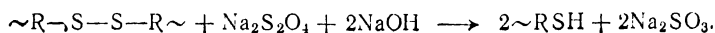
После отмывки водой дисперсия полимера коагулируется кислотой (при получении товарного каучука) или подвергается восстановительному расщеплению по дисульфидным связям с целью получения олигомеров. В качестве расщепляющих агентов применяют смесь сульфита и гидросульфида натрия:



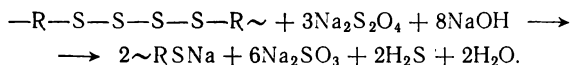
Молекулярная масса полимера регулируется количеством гидросульфида натрия:

Количество NaSH, моль на 1 моль дигалогенпро- изводного	0,070	0,080	0,108	0,180	0,425
M_n	4200	3500	2500	1600	1200
Вязкость полимера при 25 °С, Па·с	67	52	25	8	3

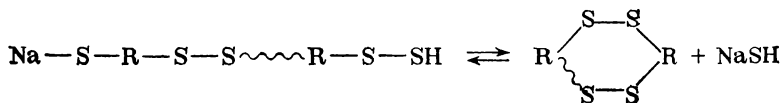
В качестве расщепляющего агента оказался эффективным дитионит натрия:



Особенность дитионита натрия состоит в возможности использования его как деструктирующего, так и десульфидирующего агента:



При расщеплении высокомолекулярных полисульфидов наряду с линейными молекулами образуются и циклические:



Циклизация является конкурирующей реакцией, и между линейными и циклическими продуктами устанавливается равновесие, состояние которого определяется условиями проведения процесса. В частности, снижение дозировки сульфита натрия или введение органических растворителей приводит к увеличению выхода циклических продуктов.

Выделение полисульфидного олигомера происходит при коагуляции дисперсии полимера кислотой. Олигомер отмывается водой и высушивается в вакууме.

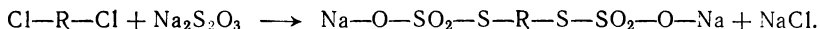
В процессе получения полисульфидных олигомеров выделяется большое количество сточных вод как при отмывке нерасщепленной дисперсии полимера (щелочные стоки), так и при отмывке скоагулированного полимера (кислые стоки). Сточные воды подвергаются специальной обработке для улавливания унесенных частиц полимера и утилизации серы, после чего направляются на локальную биохимическую очистку.

Характерной особенностью полисульфидных олигомеров является способность участвовать в реакциях тиол-дисульфидного межцепного обмена. Это благоприятствует образованию полимера с равновесным распределением по молекулярным массам. Кроме того, это создает возможность привлечения для модификации полисульфидных олигомеров дисульфидных полимеров иной химической природы. В частности, для этих целей предложено применять серосодержащие полимеры, получаемые путем сополимеризации ненасыщенных углеводородов с серой.

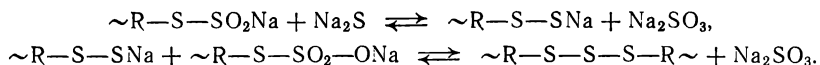
Кроме традиционного метода синтеза полисульфидных олигомеров, привлекают внимание и другие методы, разрабатываемые в последние годы. Так, болгарскими учеными под руководством Младенова отработан синтез полисульфидных олигомеров на основе 1,2-дихлорэтана и некоторых этиленовых мономеров, например, стирола, нитрила акриловой кислоты и др. Эти олигомеры успешно опробованы в составе герметизирующих композиций соединительных муфт электрических кабелей.

Интерес представляет также метод восстановительного расщепления органических полисульфидов, получаемых из низкомолекулярных дитиосульфатов. Первой стадией этого процесса яв-

ляется взаимодействие органического дихлорида с тиосульфатом натрия:



При дальнейшей обработке полученного дитиосульфата сульфидом натрия образуются высокомолекулярные полисульфиды:



При дальнейшем расщеплении макромолекул с помощью NaSH получают полисульфидные олигомеры. Однако, несмотря на кажущуюся простоту метода, он не освоен промышленностью, хотя со времени его открытия прошло не одно десятилетие.

Полисульфидные олигомеры содержат концевые меркаптанные группы, способные окисляться с образованием дисульфидных связей, а также участвовать в реакциях присоединения и конденсации. Под действием окислителей происходит удлинение макромолекул и редкое их сшивание посредством разветвленных цепочек, полученных с участием трифункционального мономера. При этом никаких новых типов связей не образуется, а олигомер при обычных температурах отверждается.

В качестве отвердителей полисульфидных олигомеров применяют диоксиды свинца и марганца, бихромат натрия, серу, пероксиды металлов (щелочных и щелочноземельных), органические гидропероксиды, нитросоединения, *n*-хинондиоксим.

Интерес представляет модификация полисульфидных олигомеров на стадии их отверждения различными ненасыщенными мономерами и олигомерами, изоцианат- и эпоксисодержащими аддуктами и олигомерами.

4.2.2. Типы и свойства полисульфидных каучуков

Первое промышленное производство полисульфидных каучуков было организовано в США в 1929 г. В настоящее время в ряде стран мира выпускаются как высокомолекулярные полисульфидные каучуки, так и олигомеры. На долю последних приходится около 80 % от общего объема производимых полисульфидов. Наиболее крупные производства принадлежат американской фирме Thiokol Chemical Corp. и ее филиалам. Объем производимых в США полисульфидных олигомеров по различным источникам составляет 7—9 тыс. т в год, ежегодный прирост их производства — 2—3 %.

Вулканизаты твердых тиоколов имеют сравнительно низкие физико-механические показатели. Основным их достоинством является хорошая бензостойкость, высокая газо- и влагонепроницаемость, что позволяет использовать их для изготовления шлангов и прокладок, работающих в среде растворителей и топлив. Каучукоподобные тиоколы применяются также в качестве вулканизирующих агентов для каучуков общего назначения.

Полисульфидные каучуки производятся также в виде водных дисперсий (содержание сухого вещества $\approx 50\%$), применяемых для получения противокоррозионных и изоляционных покрытий металлов, бетона и других материалов. Дисперсии наносят кистью или пульверизатором. После высыхания они образуют пленки с хорошей бензо- и маслостойкостью, влаго- и газонепроницаемостью.

Полисульфидные олигомеры представляют собой вязкие жидкости от янтарного до темно-коричневого цвета. Характеристика отечественных олигомеров приведена ниже:

Марка олигомера	НВБ-2	I	II	ТСД
Содержание HS-групп, %	3,0—4,3	2,2—3,4	1,65—2,8	2,1—3,0
Вязкость при 25 °С, Па·с	7,5—11	15—30	30—50	12—20
Функциональность $\bar{f}_n$	2,22—2,27	2,3—2,48	2,33—2,68	2,1
Показатель преломления n_D^{20}	1,5735	1,5735	1,5735	1,5860
Плотность при 25 °С, г/см ³	1,29	1,29	1,29	1,31

Полисульфидные олигомеры растворяются во многих растворителях, причем чем ниже молекулярная масса, тем лучше растворимость. Алифатические углеводороды, спирты, кислоты, гликоли, вода не растворяют тиокولات.

После отверждения полисульфидные олигомеры образуют эластичные, воздухонепроницаемые покрытия, устойчиво работающие при температурах от -40 до $+130$ °С в среде масел, растворителей, в условиях вибрации и повышенной влажности среды.

На основе тиоколов производятся различные трех-, двух- и однокомпонентные герметики, которые можно наносить на поверхность шпателем, кистью, с помощью шприцев, пистолетов. После отверждения герметика образуется монолитная или пористая резина, имеющая высокую адгезию к металлам, дереву, бетону и т. д. В нашей стране созданы и освоены промышленностью герметики для строительной техники, судостроения, автомобильной и авиационной промышленности. Ниже приведены физико-механические свойства вулканизатов некоторых отечественных тиоколовых герметиков:

	У-30М	УТ-31
Плотность, г/см ³	1,2—1,4	1,5—1,7
Условная прочность при растяжении, МПа	2,9—3,4	3,4—3,9
Относительное удлинение при разрыве, %	300—400	450—550
Относительное остаточное удлинение, %	2—10	10—20
Твердость по ТМ-2	42	56
Температура хрупкости, °С	—42	—45
Водопоглощение (в морской воде за 1 сут), % (масс.)	0,25	1,1
Паропроницаемость при 100 %-ной влажности за 1 сут (для пленки толщиной 1 мм), г/см ²	0,0009	0,0026

Степень набухания при 20 °С через 250 ч, %
(масс.)

в бензине	—0,95	—0,06
в керосине Т-1	3,39	3,17
в автоле-18	—0,16	—0,33

Адгезия к стали (ст. 3) при использовании в качестве грунтовок, МПа

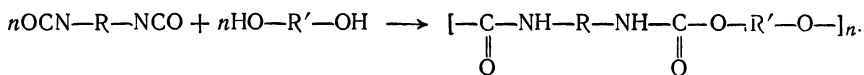
грунтовка 88Н	1,68	1,59
хлорнаиритовая грунтовка	2,74	1,78
наирит-эпоксидная грунтовка	2,37	1,94
грунтовка К-50	1,01	1,75

- Тиоколовые герметики используются в различных отраслях хозяйства. В авиационной промышленности их применяют для герметизации топливных отсеков, фюзеляжей, вентиляционных систем, кабелей. В судостроении тиоколами герметиками уплотняют палубы, иллюминаторы. Тиоколовые композиции применяют для пропитки брезента, кожи в тех случаях, когда от изделия требуется эластичность, высокая масло- и бензостойкость и длительный срок службы. По оценке специалистов срок службы тиоколовых герметиков составляет 25 лет, что создает возможность использовать их в промышленном и гражданском строительстве. Этому способствует также биологическая нейтральность тиоколовых каучуков, их способность надежно и устойчиво работать в условиях вибрации, под действием знакопеременной нагрузки в довольно широком интервале температур.

Тиоколно-эпоксидные составы применяются для изготовления клеев, используемых для склеивания самых разнообразных материалов, в том числе металлов, резин, дерева, железобетона.

4.3. УРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

В основе процессов получения уретановых эластомеров лежит реакция поликонденсации диизоцианатов с соединениями, имеющими по крайней мере две гидроксильные группы:



Структуру и свойства полиуретанов можно менять в широких пределах путем применения исходных веществ различного химического строения.

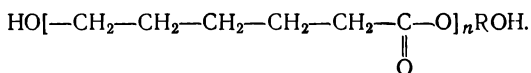
При использовании алифатических диизоцианатов и низкомолекулярных диолов получают полимеры, склонные к кристаллизации и обладающие сильным межмолекулярным взаимодействием. Благодаря этому такие полиуретаны являются прекрасными материалами для получения синтетических волокон и пластмасс.

С увеличением длины цепи гидроксилсодержащего соединения концентрация уретановых групп в полиуретане уменьшается, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и увеличению гибкости полимерной цепи. Поэтому полиуретаны на ос-

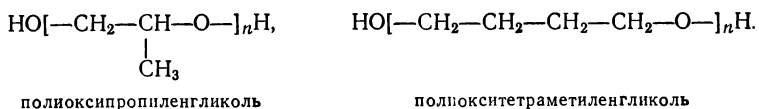
новые гидроксилсодержащих олигомеров обладают каучукоподобными свойствами.

В качестве гидроксилсодержащих соединений при получении уретановых каучуков наиболее широкое промышленное применение получили сложные или простые полиэфиры с молекулярной массой от 700 до 3000. Сложные полиэфиры являются в основном продуктами поликонденсации адипиновой кислоты с алифатическими диолами: этиленгликолем, диэтиленгликолем, 1,2-пропиленгликолем, 1,4-бутандиолом или их смесями. Процесс поликонденсации обычно проводится при некотором избытке гликолей для того, чтобы полиэфиры содержали минимальное количество карбоксильных концевых групп.

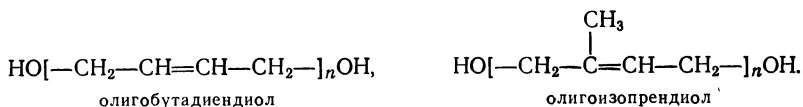
Перспективными исходными олигомерами для получения уретановых каучуков являются поликапролактоны, синтезируемые путем полимеризации циклического сложного эфира (ϵ -капролактона) в присутствии диола:



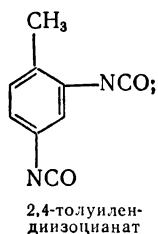
Простые полиэфиры получают путем полимеризации циклических простых эфиров. В производстве уретановых каучуков наибольшее применение получили полимеры пропиленоксида и тетрагидрофурана или их сополимеры:

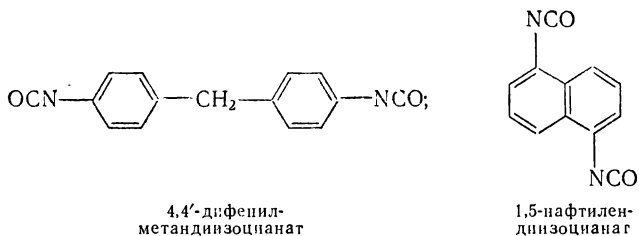


Кроме полиэфиров, используются и карбоцепные олигомеры, содержащие на концах макромолекул гидроксильные группы, например, на основе бутадиена, изопрена или их смеси:



Для получения каучукоподобных полиуретанов чаще всего применяют ароматические диизоцианаты: 2,4-толуилен-, 2,6-толуилен- (или их смеси в соотношениях 80 : 20 или 65 : 35), 4,4'-дифенилметан-, 1,5-нафтилен- и др.





В молекуле 2,4-толуилendiизоцианата OCN-группа в *пара*-положении относительно метильной в несколько раз активнее группы, находящейся в *орто*-положении, тогда как в остальных приведенных диизоцианатах группы имеют одинаковую реакционную способность.

Синтез высокоэластических сетчатых полиуретанов можно осуществлять двумя основными путями:

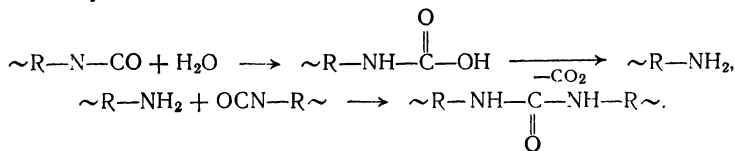
1) получение на первой стадии олигомера с концевыми изоцианатными группами (форполимера), который на второй стадии смешивается с отвердителем, содержащим группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатной, и композиция отливается в формы для отверждения; такие эластомеры называют *литьевыми*;

2) получение высокомолекулярного линейного или слабозвешенного полиуретана, не содержащего свободных OCN-групп и достаточно стабильного при хранении (уретанового каучука), перерабатываемого и вулканизуемого обычными приемами, традиционными для резиновой промышленности; такие уретановые эластомеры называют *вальцевыми*.

Кроме того, большую группу уретановых эластомеров составляют термоэластопласты, в которых пространственная сетка образована интенсивными физическими взаимодействиями или обратимо диссоциирующими при нагревании химическими связями. Термоэластопласты не требуют вулканизации и перерабатываются методами, характерными для технологии переработки пластмасс.

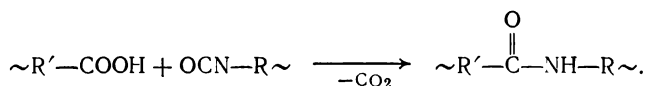
Химия синтеза и переработки уретановых эластомеров довольно сложна, так как наряду с основной реакцией уретанообразования в системе протекают побочные (за счет примесей) или дополнительные (при введении некоторых добавок) реакции удлинения и сшивания полимерных цепей, часто приводящие к появлению полярных групп, отличающихся по природе от уретановых.

При наличии в системе следов воды (или при использовании воды в качестве отвердителя) происходит гидролиз части изоцианатных групп, и образующиеся при этом аминокруппы очень быстро реагируют с изоцианатными, что приводит к появлению в макромолекулах мочевиновых звеньев:

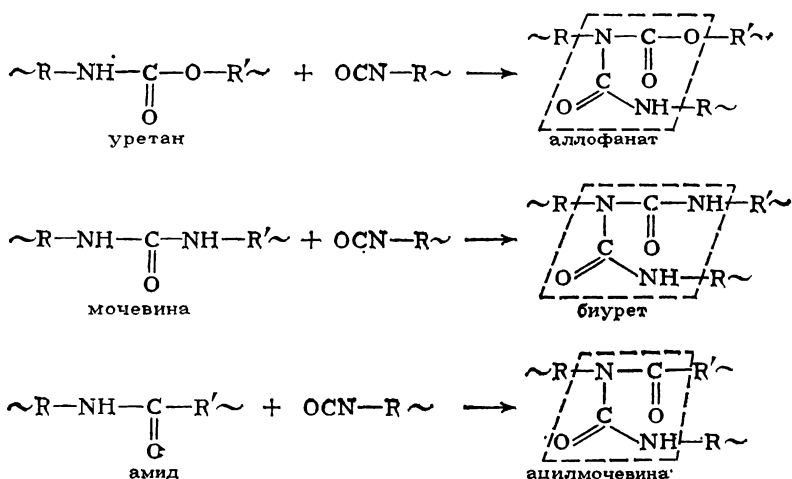


Мочевинные группы образуются также при реакциях форполимеров с отвердителями аминного типа.

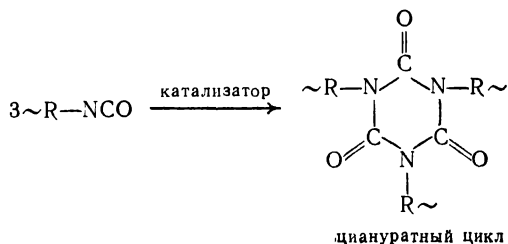
Сложные полиэфиры обычно имеют часть концевых групп карбоксильных, которые тоже взаимодействуют с изоцианатными с образованием амидных звеньев в цепи:



Уретановые, мочевинные и амидные звенья в полимерных цепях имеют подвижные атомы водорода, что позволяет использовать реакции этих групп с изоцианатными для получения сетчатых уретановых эластомеров:



При применении в качестве отвердителей полифункциональных спиртов узлы пространственной сетки содержат уретановые группировки. Для отверждения форполимеров могут применяться реакции тримеризации концевых изоцианатных групп, протекающие под действием различных катализаторов:



Таким образом, в зависимости от природы отвердителя можно получать различные по строению узлы пространственной сетки в литьевых полиуретанах:

Отвердитель	Природа узлов сетки
Вода, диаминны	Биуретовые
Полиолы	Уретановые
Диолы	Аллофанатные
Катализатор тримеризации	Изоциануратные

После смешения форполимера с отвердителем в системе параллельно протекают реакции удлинения и сшивания цепей, и соответствующим подбором реагентов и катализаторов устанавливается технологически целесообразное соотношение скоростей этих реакций.

Процесс получения изделий из литьевых уретановых эластомеров состоит из трех стадий.

1. Олигоэфир в аппарате с мешалкой и рубашкой для обогрева или охлаждения высушивают в вакууме до содержания влаги около 0,05 %, после чего вводят диизоцианат в количестве, рассчитанном на получение форполимера с заданной молекулярной массой. Реакция уретанообразования экзотермична, поэтому диизоцианат вводят порционно при охлаждении аппарата через рубашку, поддерживая в нем температуру 70—75°C. Получаемые с применением 2,4-толуилендиизоцианата форполимеры имеют на концах менее активные изоцианатные группы, поэтому оказываются довольно стабильными продуктами (особенно на основе простых олигоэфиров) и могут выпускаться как товарные жидкие уретановые каучуки (например, СКУ-ПФЛ, адипрен L и др.). При малой стабильности форполимера необходимо его сразу же перерабатывать.

2. Форполимер смешивают с отверждающим агентом, чаще всего с 4,4'-метиленбис(о-хлоранилином) или 1,4-бутандиолом, вакуумируют для удаления возможных пузырьков газа и разливают в формы. Скорость и качество смешения оказывают заметное влияние на свойства эластомеров, так как на этой стадии закладывается основа формируемой пространственной сетки. В последние годы для этих целей используют высокоскоростные смесители непрерывного действия (червячного типа), позволяющие за несколько секунд достичь хорошего смешения компонентов в довольно вязкой системе и под давлением впрыснуть смесь в подготовленную форму. Разработка таких высокоэффективных процессов, получивших название реакционно-инжекционного формования, дала новый импульс расширению использования уретановых эластомеров вследствие возможности получения довольно крупногабаритных изделий.

3. При термостатировании форм с реакционной массой в них протекают реакции сшивания и удлинения цепей и образуется высокоэластичный полиуретан. Обычно реакции структурирования

при этом не завершаются, и оптимальные физико-механические свойства полимера достигаются через 12—14 сут хранения изделий на воздухе.

Сразу после выгрузки из форм полиуретан обладает достаточной пластичностью, и в него на вальцах можно ввести наполнители, после чего формовать изделие в вулканизационном прессе. Оба варианта требуют переработки эластомера в изделия на заводе-изготовителе.

При получении вальцуемых каучуков и термоэластопластов в синтезированный форполимер вводят удлинитель цепи (чаще всего 1,4-бутандиол) и после перемешивания и вакуумирования реакционную массу сливают в противни, которые на тележках вкатывают в термостат, где при температуре около 80 °С происходит отверждение полиуретана. Соотношение олигоэфир : диизоцианат : удлинитель цепи подбирается так, чтобы получить высокомолекулярный полимер, не содержащий свободных изоцианатных групп. В принципе возможно предварительное смешение олигоэфира с низкомолекулярным диолом с последующим введением диизоцианата, но строение макромолекул полиуретана оказывается менее регулярным.

Тип вулканизирующего агента и условия вулканизации зависят от структуры полимера. Универсальным вулканизирующим агентом для уретановых каучуков являются диизоцианаты, вводимые в каучук при получении резиновой смеси. Образование между макромолекулами аллофанатных, биуретовых или ацилкарбамидных связей приводит к превращению пластичного полиуретана в структурированный, вулканизованный продукт. В качестве вулканизирующих агентов наиболее удобны 1,5-нафтилендиизоцианат и димер 2,4-толуилендиизоцианата. Однако резиновые смеси, полученные с их применением, обладают неудовлетворительными технологическими свойствами вследствие склонности к преждевременной вулканизации при хранении.

Значительно удобнее вулканизовать уретановые каучуки пероксидами, так как получаемые при этом резиновые смеси сохраняют свои свойства при длительном хранении и стабильны при 120 °С. Пероксидная вулканизация облегчается, если полиуретан содержит небольшое количество ненасыщенных звеньев, однако в этом случае более целесообразной оказывается вулканизация серой. Поэтому значительное количество уретановых эластомеров выпускается ненасыщенными. Для успешного проведения вулканизации серой необходимо, чтобы одна двойная связь приходилась на участок полимерной цепи с молекулярной массой около 8000. При увеличении ненасыщенности каучука процессы серной вулканизации облегчаются.

Промышленным способом получения ненасыщенных полиуретанов является использование в качестве удлинителя цепи ненасыщенного диола или совместное взаимодействие олигоэфира (простого или сложного) и ненасыщенного гидроксилсодержащего соединения с диизоцианатом. При этом могут быть использованы

многие низкомолекулярные ненасыщенные соединения, а также ненасыщенные олигомеры, содержащие гидроксильные группы. Наиболее простое и доступное соединение такого типа — 1-аллоксипропандиол-2,3-(α -моноаллиловый эфир глицерина):



Термопластичные каучуки чаще всего получают на основе адипиновой кислоты, бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Благодаря наличию сильного межмолекулярного взаимодействия этот эластомер, несмотря на строгую линейность макромолекул, при умеренных температурах (до 90 °C) обладает свойствами вулканизованного материала. Однако при высоких температурах физические связи разрушаются, и полиуретан может формироваться методом литья. Характерной чертой термопластичных каучуков является возможность их многократной переработки (7—8 раз). Так как физические межмолекулярные связи легко разрушаются при нагревании и восстанавливаются при охлаждении, бракованные изделия, отходы и им подобные материалы при переплавке могут быть превращены в качественные изделия.

Наличие различных по природе полярных групп, статистически или закономерного распределенных в сравнительно малополярной матрице гибких олигомерных цепей, является особенностью уретановых эластомеров, в значительной мере обуславливающей их надмолекулярную структуру, химические и физические свойства. Благодаря этим группам для всех типов уретановых эластомеров характерны весьма интенсивные межмолекулярные взаимодействия, основной вклад в которые вносят различные по природе водородные связи. Развитая пространственная сетка физических связей в сетчатых эластомерах дополняет химическое сшивание, а в термоэластопластах играет решающую роль. В образовании водородных связей участвуют подвижные атомы водорода уретановых групп, и энергия связи определяется типом протоноакцептора: наиболее прочны Н-связи с карбонилем сложноэфирной группы (≈ 35 кДж/моль), им существенно уступают Н-связи с кислородными атомами простых эфирных групп (≈ 18 кДж/моль) и связи типа уретан-уретан (≈ 12 кДж/моль). Поэтому наиболее высокими физико-механическими показателями обладают уретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров.

Макромолекулы высокоэластичного полиуретана состоят из участков с различной термодинамической гибкостью. «Мягкие» сегменты со слабым межмолекулярным взаимодействием и низкой температурой стеклования образованы олигомерными цепями. «Жесткие» сегменты представлены продуктами взаимодействия диизоцианата с низкомолекулярными диолами или диаминами. При достаточной длине жестких сегментов и значительной их концентрации они могут образовывать в массе материала домены жесткоцепного полимера с высокой температурой стеклования, что лежит в основе синтеза термоэластопластов. Однако такое

микрофазовое разделение возможно и в уретановых эластомерах сетчатого строения.

Общей особенностью уретановых эластомеров является исключительно высокое сопротивление истиранию. По этому показателю они значительно превосходят не только все типы каучуков общего и специального назначения, но и многие металлы. Наряду с этим полиуретаны отличаются хорошей эластичностью. Значительное содержание полярных звеньев в макромолекулах эластомера придает ему сравнительно высокую стойкость к действию растворителей (особенно неполярных топлив, масел и т. п.) и термоокислительному старению.

Совокупность таких ценных свойств делает уретановые эластомеры одним из наиболее ценных типов синтетических каучуков. Основной областью применения полиуретанов является производство различных резиновых изделий, работающих в условиях истирания: транспортных лент, печатных валиков, обуви, прокладок трубопроводов и спускных желобов, по которым транспортируются абразивные материалы, и т. д.

Во многих странах мира осуществлено промышленное производство различных уретановых каучуков, и, хотя они примерно в 4 раза дороже натурального, спрос на них непрерывно увеличивается.

Из уретановых каучуков, перерабатываемых методом литья, наиболее известен вулколлан, производство которого осуществлено в ФРГ. Этот каучук получается на основе олигоэфиров адипиновой кислоты. В зависимости от типа применяемого гликоля,

Таблица 29

Свойства уретановых эластомеров

Показатели	Литьевые			Вальцовые		
	СКУ-7Л	СКУ-7П	СКУ-ПФЛ	СКУ-8	СКУ-8ПГ	СКУ-ПФ
Природа исходного олигоэфира	Сложный	Сложный	Простой	Сложный	Сложный	Простой
Тип вулканизирующего агента	—	—	—	Диизоцианат	Пероксид	Сера
Условная прочность при растяжении, МПа	50—60	45	40—50	35	22	32
Относительное удлинение при разрыве, %	500—550	500	450	450	350	540
Относительное остаточное удлинение, %	2	5	10	20	4	24
Эластичность по отскоку, %	37	40	38	24	36	35
Твердость по ТМ-2	80—85	70	96	90	65	70
Сопротивление раздиру, кН/м	60	70	100	86	60	90
Истираемость, мм ³ /кДж	14	14	14	21	14	20
Температура хрупкости, °С	—30	—30	—75	—34	—35	—75

агента удлинения и сшивания цепей, его количества, молекулярной массы олигоэфира и других факторов выпускаются различные марки вулколланов, различающихся по твердости, прочности, эластичности. В США литьевые уретановые каучуки на основе сложных олигоэфиров выпускаются под различными фирменными названиями. В нашей стране аналогичным по структуре и свойствам эластомером является литьевой полиуретан СКУ-7Л, который может выпускаться и в прессовом варианте (СКУ-7П).

Из литьевых полиуретанов на основе простых олигоэфиров наиболее известен выпускаемый в США адипрен L различных марок. После отверждения изделия из этого материала обладают всеми характерными для полиуретанов свойствами. В зависимости от природы используемых исходных веществ свойства вулканизатов адипренов существенно меняются. В нашей стране представителем каучуков такого типа является СКУ-ПФЛ, получаемый на основе олигоокситетраметиленгликоля.

Свойства резин на основе вальцуемых уретановых каучуков существенно зависят не только от природы исходных реагентов, но и от типа вулканизирующего агента. Насыщенные и ненасыщенные каучуки выпускаются главным образом на основе сложных олигоэфиров (джентан, урепан, СКУ-8, СКУ-50 и др.), но есть товарные каучуки и на основе простых олигоэфиров (адипрен С, СКУ-ПФ и др.). В табл. 29 представлены характеристики некоторых типов уретановых эластомеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К части I

- Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В.* Курс физики полимеров. — Л.: Химия, 1976, — 288 с.
- Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В.* Физика и механика полимеров. — М.: Высш. школа, 1983. — 391 с.
- Басин В. Е.* Адгезионная прочность. — М.: Химия, 1981. — 208 с.
- Бухина М. Ф.* Техническая физика эластомеров. — М.: Химия, 1984. — 224 с.
- Вольфсон С. И.* Молекулярные характеристики эластомеров и методы их определения. — Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1980. — 52 с.
- Вострокнутов Е. Г., Новиков М. И., Новиков В. И., Прозоровская Н. В.* Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). — М.: Химия, 1980. — 280 с.
- Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. — 3-е изд. — М.: Химия, 1978. — 328 с.
- Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. — 3-е изд. — М.: Высш. школа, 1979. — 352 с.
- Зуев Ю. С.* Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. — М.: Химия, 1980. — 288 с.
- Перегечко И. И.* Введение в физику полимеров. — М.: Химия, 1978. — 312 с.
- Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А.* Технические и технологические свойства резин. — М.: Химия, 1985. — 240 с.
- Шутилин Ю. Ф.* Температурные переходы в эластомерах: Темат. обзор. Серия «Промышленность синтет. каучука», — М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1984. — 68 с.
- Энциклопедия полимеров.* — М.: «Советская энциклопедия». Т. 1, 1972. — 1224 стб. Т. 2, 1974 — 1032 стб. Т. 3, 1977. — 1152 стб.

К части II

- Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С.* Кинетика полимеризационных процессов — М.: Химия, 1978. — 320 с.
- Досадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А.* Химия эластомеров. 2-е изд. — М.: Химия, 1981. — 376 с.
- Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. — М.: Наука, 1982. — 252 с.
- Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И.* Металлорганический катализ в процессах полимеризации. — М.: Наука, 1982. — 511 с.
- Донцов А. А.* Процессы структурирования эластомеров. — М.: Химия, 1978. — 238 с.
- Иванчев С. С.* Радикальная полимеризация. — Л.: Химия, 1985. — 280 с.
- Кеннеди Дж.* Катионная полимеризация олефинов/Пер. с англ. под ред. Н. А. Платэ. — М.: Мир, 1978. — 430 с.
- Кузьминский А. С., Седов В. В.* Химические превращения эластомеров. — М.: Химия, 1984. — 192 с.
- Оудиан Дж.* Основы химии полимеров/Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. — М.: Мир, 1974. — 614 с.
- Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н.* Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. — М.: Химия, 1980. — 264 с.
- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. — М.: Химия, 1977. — 256 с.
- Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров/Ред. А. Дженкинс, А. Ледвис. Пер. с англ. под ред. В. В. Коршака. — М.: Мир, 1977. — 646 с.*
- Соколов Л. Б.* Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. — М.: Химия, 1979. — 264 с.
- Хэм Дж.* Сополимеризация/Пер. с англ. под ред. В. А. Кабанова. — М.: Химия, 1971. — 616 с.

- Чаушеску Е.* Стереоспецифическая полимеризация изопрена/Пер. с румынского под ред. Е. И. Тиняковой. — М.: Химия, 1981. — 256 с.
- Шварц М.* Анионная полимеризация/Пер. с англ. под ред. Н. С. Ениколопьяна. — М.: Мир, 1971. — 670 с.
- Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1981. — 656 с.
- Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. — М.: Наука, 1982. — 360 с.
- Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И.* Реакционноспособные олигомеры. — М.: Химия, 1985. — 304 с.

К части III

- Абрамзон И. М., Бродов Д. Ю., Габбасов Р. К. и др.* Управление с использованием УВМ процессами полимеризации в производстве синтетического каучука. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. — 72 с.
- Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смылова Р. А.* Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. — Л.: Химия, 1983. — 128 с.
- Болдырев А. П., Подвальный С. Л.* Управление технологическими процессами в производстве стереорегулярного полиизопренового каучука СКИ-3. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. — 38 с.
- Будтов В. П., Консетов В. В.* Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. — Л.: Химия, 1983. — 256 с.
- Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С.* Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. — М.: Химия, 1980. — 312 с.
- Еркова Л. Н., Чечик О. С.* Латексы. — Л.: Химия, 1983. — 224 с.
- Ермаков В. И., Шеш В. С., Рейхсфельд В. О.* Инженерные методы расчета процессов получения и переработки эластомеров. — Л.: Химия, 1982. — 334 с.
- Жидкие углеводородные каучуки/Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф.* — М.: Химия, 1983. — 200 с.
- Захаров Н. Д.* Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. — М.: Химия, 1978. — 272 с.
- Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М.* Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука 2-ое изд. — Л.: Химия, 1986. — 224 с.
- Коллоидная химия синтетических латексов/Нейман Р. Э., Киселева О. Г., Егоров А. К., Васильева Т. М.* — Воронеж, Изд-во ВГУ, 1984. — 196 с.
- Лебедев А. В.* Коллоидная химия синтетических латексов. — Л.: Химия, 1976. — 100 с.
- Пистун Е. П., Кулик М. П.* Методы и средства для контроля, регулирования и управления качества каучуков в процессе их производства. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. — 52 с.
- Подвальный С. Л.* Моделирование промышленных процессов полимеризации. — М.: Химия, 1979. — 225 с.
- Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. под ред. Н. П. Апухтиной. — Л.: Химия, 1973. — 304 с.
- Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова.* — 2-е изд. — Л.: Химия, 1983. — 560 с.
- Стереорегулярные каучуки/Под ред. У. Солтмена.* Пер. с англ. З. З. Высоцкого. — М.: Мир, 1981. — Т. 1 — 494 с. Т. 2 — 512 с.
- Хананашвили Л. М., Андрианов К. А.* Технология элементарорганических мономеров и полимеров. — 2-е изд. — М.: Химия, 1983. — 416 с.
- Химия и технология кремнийорганических эластомеров/Под ред. В. О. Рейхсфельда.* — Л.: Химия, 1973. — 176 с.
- Чаушеску Е.* Новые исследования в области высокомолекулярных соединений/Пер. с румынского под ред. А. Н. Праведникова. — М.: Химия, 1983. — 392 с.
- Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности/Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В.* — М.: Химия, 1976 — 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Часть I. ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ . . .	8
<i>ГЛАВА 1. Химическое строение полимерных цепей</i>	<i>8</i>
1.1. Особенности строения и изомерия макромолекул	9
1.2. Молекулярно-массовые характеристики	13
1.3. Строение и характеристики полимерных сеток	19
<i>ГЛАВА 2. Взаимосвязь структуры и свойств полимеров</i>	<i>21</i>
2.1. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Гибкость полимерных цепей	21
2.2. Физические состояния и надмолекулярная организация полимеров	30
2.2.1. Характеристика физических состояний	30
2.2.2. Кристаллическое состояние	33
2.2.3. Аморфные состояния полимеров	37
2.3. Релаксационные процессы в полимерах	44
2.4. Особенности течения полимеров	53
2.5. Высокоэластическое состояние полимеров	60
2.5.1. Основы термодинамики высокоэластической деформации	61
2.5.2. Кинетическая теория высокоэластичности	65
2.5.3. Статистическая теория набухания сетчатых полимеров	71
2.6. Прочность и долговечность полимеров	75
2.7. Адгезия полимеров	81
Часть II. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ	86
<i>ГЛАВА 1. Общие вопросы процессов полимеризации</i>	<i>86</i>
1.1. Основные понятия	86
1.2. Термодинамика полимеризации	88
<i>ГЛАВА 2. Радикальная полимеризация</i>	<i>91</i>
2.1. Мономеры при радикальной полимеризации	91
2.2. Способы инициирования радикальной полимеризации	92
2.2.1. Термическое инициирование	92
2.2.2. Фотохимическое инициирование	93
2.2.3. Радиационно-химическое инициирование	94
2.2.4. Электрохимическое инициирование	96
2.2.5. Химическое инициирование	97
2.3. Рост цепи	105
2.4. Обрыв цепи	108
2.5. Кинетический анализ радикальной полимеризации	114
<i>ГЛАВА 3. Ионная полимеризация</i>	<i>118</i>
3.1. Катионная полимеризация	120
3.1.1. Иницирование	121
3.1.2. Рост цепи	124
3.1.3. Обрыв цепи	126
3.2. Анионная полимеризация	131
3.2.1. Иницирование	132
3.2.2. Рост цепи	135
3.2.3. Обрыв цепи	136

3.3. Анионно-координационная полимеризация под действием соединений переходных металлов	141
3.3.1. Иницирование	141
3.3.2. Рост цепи	148
3.3.3. Обрыв цепи	153
3.4. Полимеризация циклоолефинов на карбеновых комплексах переходных металлов	155
3.4.1. Иницирование	156
3.4.2. Рост и обрыв цепи	158

ГЛАВА 4. Сополимеризация 161

4.1. Состав сополимеров. Относительные активности мономеров	162
4.2. Кинетический анализ сополимеризации	170
4.3. Способы получения сополимеров	171
4.3.1. Статистические сополимеры	171
4.3.2. Чередующиеся сополимеры	173
4.3.3. Блоксополимеры	174
4.3.4. Привитые (графт) сополимеры	180

ГЛАВА 5. Основы теории поликонденсации 182

5.1. Равновесная поликонденсация	190
5.2. Неравновесная поликонденсация	195

ГЛАВА 6. Химические превращения полимеров 200

6.1. Полимераналогичные превращения	203
6.2. Макромолекулярные реакции	219
6.2.1. Реакции структурирования	219
6.3. Реакции деструкции	229
6.3.1. Механодеструкция	230
6.3.2. Термическая деструкция	233
6.3.3. Термоокислительная деструкция и стабилизация полимеров	235

Часть III. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КАУЧУКОВ 244

ГЛАВА 1. Общие вопросы технологического оформления полимеризационных процессов 244

1.1. Стадии полимеризационных процессов	244
1.2. Способы проведения полимеризации	245
1.3. Теплообмен при полимеризации	247
1.4. Выделение каучуков	251

ГЛАВА 2. Полимеризация в растворе 251

2.1. Оптимизация, управление и моделирование растворной полимеризации	251
2.2. Водная дегазация растворных каучуков	257
2.3. Выделение и сушка каучуков	264
2.4. Изопреновые каучуки	266
2.4.1. Получение изопренового каучука на литийорганических катализаторах	269
2.4.2. Получение 1,4- <i>цис</i> -изопренового каучука на катализаторах Циглера — Натта	270
2.4.3. Типы и свойства изопреновых каучуков	282
2.5. Бутадиеновые каучуки	284
2.5.1. Технология получения бутадиеновых каучуков на катализаторах Циглера — Натта	288
2.5.2. Типы и свойства бутадиеновых каучуков	291
2.6. Бутадиен-стирольные каучуки	294
2.6.1. Статистические бутадиен-стирольные сополимеры	295
2.6.2. Блочные бутадиен (изопрен)-стирольные каучуки	297

2.7. Этилен-пропиленовые каучуки	299
2.7.1. Технология получения этилен-пропиленовых каучуков	305
2.7.2. Типы и свойства этилен-пропиленовых каучуков	307
2.7.3. Хлорсульфополиэтилен	310
2.8. Бутилкаучуки	312
2.8.1. Технология получения бутилкаучука в суспензии	314
2.8.2. Технология получения бутилкаучука в растворе	318
2.8.3. Получение и свойства модифицированных бутилкаучуков	318
2.8.4. Типы и свойства бутилкаучуков	320
2.9. Полиизобутилены	322
2.9.1. Полимеризация в среде жидкого этилена	322
2.9.2. Полимеризация в среде алкилхлоридов	324
2.9.3. Типы и свойства полиизобутиленов	324

ГЛАВА 3. Полимеризация в эмульсии 325

3.1. Компоненты эмульсионной полимеризации	327
3.2. Механизм и топография эмульсионной полимеризации	331
3.3. Оптимизация, управление и моделирование эмульсионной полимеризации	337
3.4. Дегазация латексов	340
3.5. Агрегативная устойчивость латексов и выделение каучуков	343
3.6. Бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки	350
3.6.1. Технология получения бутадиен-стирольных каучуков	351
3.6.2. Типы и свойства бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков	357
3.7. Бутадиен-нитрильные каучуки	360
3.7.1. Технология получения бутадиен-нитрильных каучуков	361
3.7.2. Типы и свойства бутадиен-нитрильных каучуков	364
3.8. Хлоропреновые каучуки	366
3.8.1. Технология получения хлоропреновых каучуков	367
3.8.2. Типы и свойства хлоропреновых каучуков	370
3.9. Фторкаучуки	372
3.10. Акрилатные каучуки	375
3.11. Товарные латексы	378
3.11.1. Технология получения латексов эмульсионной полимеризации	379
3.11.2. Технология получения латексов неэмульсионных каучуков	383
3.11.3. Основные типы синтетических и искусственных латексов	385

ГЛАВА 4. Гетероцепные и элементарганические эластомеры 394

4.1. Силоксановые каучуки	395
4.1.1. Технология получения силоксановых каучуков	397
4.1.2. Типы и свойства силоксановых каучуков	402
4.2. Полисульфидные каучуки (тиоколы)	406
4.2.1. Технология получения полисульфидных каучуков	409
4.2.2. Типы и свойства полисульфидных каучуков	409
4.3. Уретановые эластомеры	411

Библиографический список	420



для
высшей
школы

*П. А. Кирпичников,
Л. А. Аверко-Антонович,
Ю. О. Аверко-Антонович*

Химия и технология синтетического каучука